This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

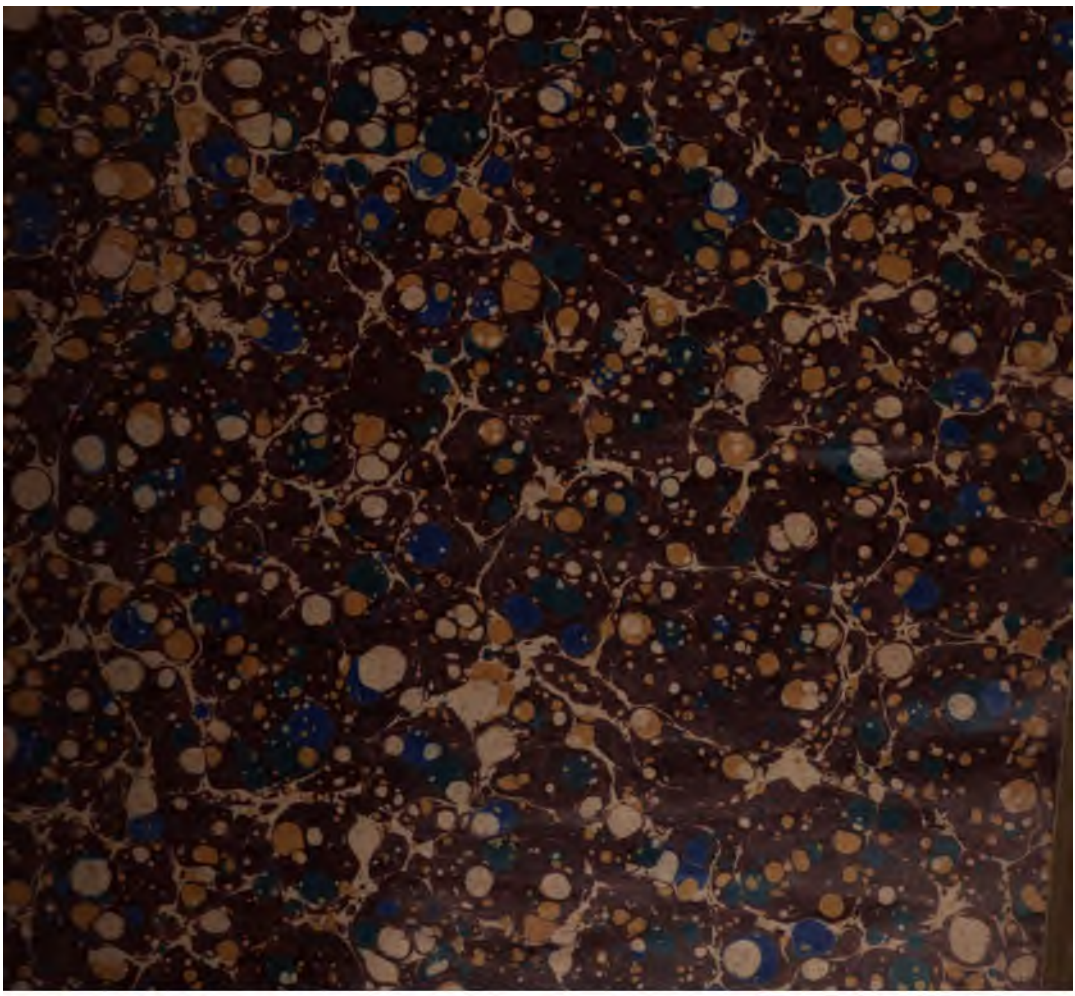
+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

LANE
MEDICAL LIBRARY
Library
Dr. A. C. Crawford



КОММЕНТАРІЙ

КЪ ЧЕТВЕРТОМУ ИЗДАНІЮ

РОССІЙСКОЙ ФАРМАКОПЕИ.

По «Commentar zum Arzneibuch für das Deutsche Reich, III. Ausgabe, herausgegeben von H. Hager, B. Fischer und C. Hartwich» и другимъ источникамъ

СОСТАВИЛЪ

И. Кальнингъ.

Съ предисловіемъ Профессора В. А. ТИХОМИРОВА.

ТОМЪ 1.

МОСКВА.

Типографія Т. И. Гагенъ, Большая Лубянка, домъ кн. Голицына.

1893.

Дозволено цензурой. Москва, 26 августа 1892 года.

LANE LIBRARY

Предисловіе Профессора В. А. Тихомирова.

Что всякая фармакопея нуждается въ комментаріи понятно само собою. Наша его не имѣетъ пока. Не менѣе хорошо извѣстно также, что маститый Несторъ между лучшими представителями научно-практической фармаціи, *Dr. Hermann Hager*, принадлежитъ къ числу выдающихся комментаторовъ цѣлаго ряда изданій фармакопеи Германской. Взять въ основу его послѣдній трудъ въ этомъ направленіи, перевести его на Русскій языкъ, снабдить необходимыми дополненіями, примѣнительно къ послѣднему изданію нашей фармакопеи—дѣло въ равной мѣрѣ желательное и необходимое. При нормальномъ порядкѣ вещей нельзя вѣдь себѣ по настоящему и представить даже аптеку безъ комментарія къ тому (послѣднему) изданію Фармакопеи, которая въ силу порядка вещей, имѣетъ смыслъ *книги законодательной*. Предлагаемый читателю трудъ достигаетъ своей благой и существенно необходимой цѣли въ этомъ направленіи вполнѣ—насколько, разумѣется, это было доступно усердію и силамъ переводчика, озаботившагося также пополненіемъ нѣмецкаго текста препаратами, введенными въ послѣднее изданіе Фармакопеи Россійской. Нельзя не пожелать отъ души книгѣ того успѣха, котораго она вполнѣ заслуживаетъ въ смыслѣ научно-практическомъ.

Профессоръ Владиміръ Тихомировъ.

51290

Предпринимая, съ любезнаго согласія *Д-ра H. Hager'a,* переводъ его капитальнаго, совмѣстнаго съ Гг. *B. Fischer'омъ* и *C. Hartwich'омъ* труда: *Commentar zum Arzneibuch für das Deutsche Reich, III. Ausgabe,* я имѣю счастіе приложить къ изданію предисловіе нашего глубокоуважаемаго профессора *В. А. Тихомирова,* вполнѣ объясняющее причины и цѣль, побудившія меня перевести выше означенный комментарій и обработать его **примѣнительно къ IV изданію Россійской Фармакопеи.** При этомъ я имѣлъ главнымъ образомъ въ виду дать своимъ товарищамъ, русскимъ фармацевтамъ, какъ справочную книгу, такъ и руководство для ежедневнаго пользованія имъ въ аптекѣ: при рецептурѣ, въ лабораторіи, ради наведенія научныхъ справокъ, однимъ словомъ, для пополненія всякаго рода свѣдѣній и разрѣшенія тѣхъ неизбѣжныхъ вопросовъ, и сомнѣній, которыя такъ часто встрѣчаются въ фармацевтической практикѣ, когда фармакопея сама по себѣ нерѣдко оказывается недостаточною.

Разумѣется, при переводѣ требовались нѣкоторыя измѣненія и прибавленія, обусловливаемыя разницею между нашей и Германскою фармакопеями. Вслѣдствіе того, гдѣ Россійская фармакопея (IV изданіе) содержитъ нѣкоторые препараты, не вошедшіе въ фармакопею Германскую, а слѣдовательно и въ комментарій, я помѣщаю собственныя дополненія къ означеннымъ препаратамъ, напр. къ Acidum boroglycerinatum и ея препаратамъ, Adeps Lanae, Bismuthum salicylicum basicum, Collapiscium, Gelatina, Abstracta, Guajacolum, Iodolum, Folia Rosmarini, Lignum Hæmatoxyli и т. д. Всѣ такіе препараты отмѣчены звѣздочкою *.

Что касается самого плана и расположенія матеріала, то авторы германскаго комментарія поставили себѣ задачею достиженіе слѣдующихъ цѣлей:

„Главною цѣлью комментарія является изображеніе пользующемуся имъ возможно точной и полной картины описываемаго предмета, согласно послѣднимъ даннымъ научной и практической фармаціи, дающей возможность фармацевту вполнѣ познать матеріалъ, служащій предметомъ его ежедневныхъ занятій. По этому описанію каждаго предмета предшествуютъ краткія историческія справки, послѣ которыхъ помѣщены данныя, имѣющія лишь тео-

ретическій интересъ, какъ то: мѣстонахожденіе въ природѣ, теорія образованія и проч. Далѣе слѣдуетъ уже чисто практическая часть: приготовленіе препарата, его свойства, испытаніе, сохраненіе и примѣненіе. Такимъ образомъ исчерпывается данный матеріалъ и разрѣшается по возможности полно всякій возникающій въ практической дѣятельности фармацевта вопросъ, имѣющій отношеніе къ фармакопеѣ".

„При обработкѣ *химической части* комментарія, въ частности, были приложены всѣ старанія, дабы по возможности поставить на видъ читателю только такіе факты, которые были строго провѣрены на практикѣ. Съ этой цѣлью провѣрялась предварительно каждая реакція, а также и приготовленіе почти каждаго препарата".

Считаю умѣстнымъ указать при этомъ на то, что химическая часть комментарія получаетъ въ послѣднее время для насъ особо важное значеніе уже и потому, что наша Россійская фармакопея, значительно повысила требованія относительно чистоты препаратовъ. Этимъ существенно поколеблено слишкомъ довѣрчивое отношеніе аптекаря къ поставщикамъ различныхъ химическихъ товаровъ. То же самое должно сказать и относительно способовъ приготовленія химическихъ препаратовъ. И на самомъ дѣлѣ, идеаломъ каждаго аптекаря *должно* быть стремленіе готовить въ своей собственной лабораторіи по возможности всѣ химическіе препараты. Аптека безъ лабораторіи, по настоящему, немыслима и пріобрѣтеніе химическихъ препаратовъ исключительно заграничнаго происхожденія или съ „фармацевтическихъ фабрикъ" способствуетъ низведенію фармаціи, какъ науки, на степень простаго ремесла.—Истинный же фармацевтъ, которому дороги настоящіе интересы фармаціи, всегда долженъ остаться вѣрнымъ традиціямъ того добраго времени, когда лабораторія составляла главную и неотъемлемую часть аптеки. Въ этомъ отношеніи комментарій долженъ сослужить посильную службу поддержанію фармаціи на должной высотѣ ея научнаго достоинства.

„При составленіи *фармакогностической части* изданія, было обращено вниманіе на многочисленные и прекрасные результаты трудовъ современныхъ ученыхъ, могущіе, по справедливости, заинтересовать фармацевта растительнымъ лѣкарственнымъ матеріаломъ, которому предстоитъ, повидимому, немалое значеніе въ ближайшемъ будущемъ. Здѣсь по весьма понятнымъ причинамъ первое мѣсто принадлежитъ микроскопическимъ изслѣдованіямъ. При внимательномъ изученіи этого отдѣла становится очевиднымъ, сколько неразрѣшенныхъ задачъ кроется еще въ этомъ богатомъ матеріалѣ: съ одной стороны, требуется отыскать элементы тка-

ней, содержащіе дѣйствующее начало растенія,—съ другой—найти способы дифференціальнаго распознаванія препаратовъ одинъ отъ другаго, хотя бы въ измельченномъ видѣ.—Фармакогностическая часть комментарія снабжена по преимуществу многочисленными рисунками, главнымъ образомъ чужеземныхъ растеній и микроскопическихъ подробностей, къ нимъ относящихся".

„Равнымъ образомъ приложены были старанія возстановить въ своихъ правахъ *приготовленіе Галеновыхъ препаратовъ* и *технику фармаціи*". Для расширенія и полноты послѣдняго отдѣла, я по совѣту *Д-ра Hager'a* (за что приношу ему глубокую благодарность) воспользовался его комментаріемъ къ предпослѣднему изданію Германской фармакопеи, богатому практическими указаніями, особенно полезными для молодыхъ и начинающихъ фармацевтовъ.

Предпринимая настоящій трудъ, сопряженный, въ виду сложности его, со значительными матеріальными затратами, устраняя изъ своей программы всякое спекулятивное стремленіе и руководясь единственно желаніемъ служить собратьямъ по профессіи, я беру на себя смѣлость надѣяться на полное сочувствіе и поддержку товарищей. Безъ этого конечно, будетъ немыслимо выполненіе дѣла, задуманнаго на общее благо и пользу, осуществленія одной изъ важнѣйшихъ научно-практическихъ задачъ фармаціи.

Не могу не выразить также въ заключеніе искренняго желанія, чтобы не остались тщетными мои старанія по мѣрѣ силъ и возможности содѣйствовать нашему сословію въ посильномъ достиженіи того нравственнаго идеала, который преслѣдуетъ возможность, руководиться въ своихъ ежедневныхъ практическихъ занятіяхъ наиболѣе возвышенною и благородною точкою зрѣнія—именно чистою наукою, а слѣдовательно и святою истиною.

Иванъ Кальнингъ.

1. Acetanilidum.

Antifebrinum. Acetyl-Phenylaminum. Phenylacetamidum. Ацетанилидъ. Антифебринъ. Фенилацетамидъ. Antifebrin. Acetanilid. Phenylacetamid.

Исторія. Ацетанилидъ былъ приготовленъ впервые въ 1843 г. Gerhard'омъ дѣйствіемъ ацетилхлорида на анилинъ. Williams впослѣдствіи показалъ, что онъ долженъ быть приготовляемъ продолжительнымъ кипяченіемъ анилина съ безводной уксусною кислотою; послѣдній способъ употребляется еще теперь для производства этого препарата фабричнымъ путемъ. Cahn и Hepp въ 1887 г. сдѣлали случайное [1]) наблюденіе въ клиникѣ профессора Kussmaul'a въ Страссбургѣ, что ацетанилидъ обладаетъ свойствомъ понижать температуру и съ тѣхъ поръ онъ часто употребляется какъ лѣкарство подъ названіемъ „антифебрина".

Химія. Оба водородныхъ атома группы амида (NH_2) въ анилинѣ $C_6H_5NH_2$ могутъ быть замѣщены какъ алкогольными радикалами, такъ и кислотными остатками.

При этомъ получается классъ анилидовъ, изъ которыхъ анилиды съ алкогольнымъ остаткомъ (алкиломъ) называются „алкогольными анилидами", а съ кислотнымъ остаткомъ (ациломъ) „кислотными анилидами".

	алкогольный анилидъ	кислотный анилидъ
$C_6H_5NH_2$	$C_6H_5NH.CH_3$	$C_6H_5NH(CH_3CO)$.
анилинъ.	метилозый анилидъ.	ацетанилидъ.

Кислотные анилиды образуются:

1. Дѣйствіемъ на анилинъ хлорокислотами:

$$\underset{\text{анилинъ}}{2[C_6H_5NH_2]} + \underset{\substack{\text{хлористый}\\\text{ацетилъ}}}{CH_3COCl} = \underset{\text{солянокислый анилинъ}}{C_6H_5NH_2.HCl} + \underset{\text{ацетанилидъ.}}{C_6H_5NH.CH_3CO}$$

2. Дѣйствіемъ на анилидъ ангидридами кислотъ:

$$\underset{\text{анилинъ}}{2[C_6H_5NH_2]} + \underset{\substack{\text{ангидридъ}\\\text{уксусной кислоты}}}{[CH_3CO]_2O} = H_2O + \underset{\text{ацетанилидъ.}}{2[C_6N_5NH.CH_3CO]}$$

3. Дѣйствіемъ на анилинъ эѳирами кислотъ:

$$\underset{\text{анилинъ}}{C_6H_5NH_2} + \underset{\text{уксусный эѳиръ}}{CH_3COOC_2H_5} = \underset{\text{алкоголь}}{C_2H_5.OH} = \underset{\text{ацетанилидъ.}}{C_6H_5NH.CH_3CO}.$$

4. Нагрѣваніемъ анилина съ кислотами, напр. анилина съ уксусной кислотою.

Анилиды кислотъ представляютъ вещества, хорошо кристаллизующіяся, трудно растворимыя; они разлагаются при продолжительномъ кипяченіи съ щелочами, еще легче съ сѣрною кислотою на свои составныя части, именно на анилинъ и соотвѣтствующую кислоту, напр.

$$\begin{array}{l} C_6H_5NH.CH_3CO \\ \quad + H.KO \end{array} \qquad \begin{array}{l} C_6H_5NH.CH_3CO \\ \quad H.OH \\ \quad H.Cl \end{array}$$

---

[1]) Былъ назначенъ нафталинъ, но препаратъ, взятый изъ запаса клиники, показалъ такія температуру понижающія свойства, что при болѣе тщательной провѣркѣ оказалось, что это вовсе не нафталинъ. Химическое изслѣдованіе показало, что это былъ ацетанилидъ; послѣ этого и началось его клиническое примѣненіе.

Приготовленіе. Приготовленіе ацетанилида въ фармацевтической лабораторіи не только возможно, но даже можетъ быть рекомендовано, какъ поучительная работа въ практическомъ отношеніи. Въ колбѣ (a) (рис. 1) отъ 400—500 ccm. емкости смѣшиваютъ 100 g. анилина [1]) съ 100 g. крѣпкой уксусной кислоты (Acid. acetic. glac.), закрываютъ колбу пробкою, въ которую вставлена стеклянная трубка (b), имѣющая около двухъ метровъ въ длину и 1 cm. въ діаметрѣ. Заправленная такимъ образомъ колба вставляется или въ песчаную баню, при чемъ трубка придерживается зажимомъ, обхватывающимъ ее по срединѣ, или ставится на металлическую сѣтку, какъ видно на рис. 1. Затѣмъ колба медленно нагрѣвается до кипѣнія; послѣ чего пламя устанавливается такимъ образомъ, чтобы жидкость кипѣла равномѣрно, но не очень сильно. Черезъ нѣсколько (6) часовъ вынимаютъ пробу посредствомъ стеклянной трубки, служащей сифономъ и наблюдаютъ, скоро ли застынетъ проба при опусканіи въ разведенный растворъ ѣдкаго натра (1 : 10) или не выдѣлятся ли маслообразныя капельки и не слышится ли еще запахъ анилина. Въ послѣднемъ случаѣ нагрѣваніе продолжается. Послѣ разложенія всего анилина нагрѣваніе прекращается и массѣ даютъ остыть.

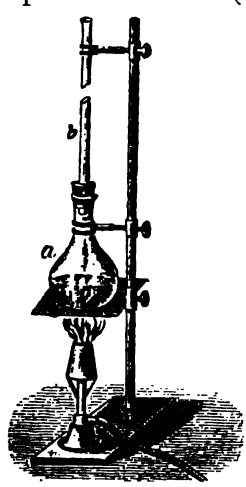


Рис. 1.

Между тѣмъ приготовляютъ аппаратъ, изображенный на рис. 2. Красноватое содержимое колбы выливаютъ въ фракціонную колбу, — надо избѣгать вдыханія уксусныхъ паровъ, — прибавляютъ для равномѣрнаго кипѣнія на кончикѣ ножа Talc. venet., колбу закрываютъ пробкою съ термометромъ, укрѣпляютъ въ штативѣ и соединяютъ съ стеклянной трубкою (b), служащею воздушнымъ холодильникомъ. Пріемникомъ можетъ служить въ началѣ всякая колбочка, вставленная въ соломенный кружокъ на полотенце. Ртутный шарикъ термометра никакъ не долженъ прикасаться къ стѣнкамъ колбы, но долженъ находиться немного ниже тонкой отводной трубочки.

По установленіи всего аппарата, начинается мало-по-малу нагрѣваніе колбы; при этомъ держится въ близости чистая фарфоровая чашка, которая подставляется подъ колбу, если послѣдняя лопнетъ. Образующаяся при реакціи вода сгущается мало-по-малу въ верхней части шейки. По временамъ снимается пробка съ термометромъ и вытирается шейка фильтровочной бумагою, накрученной на стеклянную палочку. При повышеніи температуры выше 100° выходитъ нераложившаяся уксусная кислота, послѣ ухода которой выдѣленіе паровъ почти совершенно прекращается. Чрезъ нѣсколько времени термометръ вдругъ начинаетъ подниматься и при 295° перегоняется ацетанилидъ. Сначала

[1]) Нѣтъ надобности употреблять дорогой, чистый анилинъ (Anilinum purum) дрогистовъ. Совершенно пригоденъ техническій анилинъ, такъ называем. „Blauöl“ (пудъ 22 — 25 руб.), почти свободный отъ толуидина. Можно настаивать на этомъ анилинѣ нѣсколько чистыхъ блестящихъ кусочковъ натрія и потомъ перегонять надъ ними изъ фракціонной колбы (рис. 2) въ сухой пріемникъ. Перегонка прекращается, когда термометръ поднимается выше 185°. По окончаніи перегонки натрій сейчасъ же уничтожается.

перегоняютъ нѣсколько граммовъ, потомъ замѣняютъ наскоро пріемникъ другою колбою, емкости 300—400 ccm., и продолжаютъ равномѣрно перегонку. Если жидкость застываетъ въ охладительной трубкѣ, то это мѣсто нагрѣваютъ, осторожно двигая около него спиртовое пламя взадъ и впередъ, пока затвердѣвшіе кристаллы не сдѣлаются опять жидкими. При перегонкѣ надо слѣдить за тѣмъ, чтобы пламя не касалось частей колбы, не покрытыхъ жидкостью; въ противномъ же случаѣ содержимое ея можетъ легко обуглиться и термометръ сдѣлаетъ невѣрное показаніе. Перегонка прекращается, когда температура поднимется выше 295°; причемъ перегонъ обыкновенно принимаетъ желтый цвѣтъ. Въ крайнемъ случаѣ перемѣняютъ пріемникъ.

Пріемникъ съ полученнымъ ацетанилидомъ нагрѣвается, если послѣдній застылъ, надъ огнемъ или въ песчаной банѣ и жидкость выливается въ большую фарфоровую чашку, содержащую 2½ литра воды.

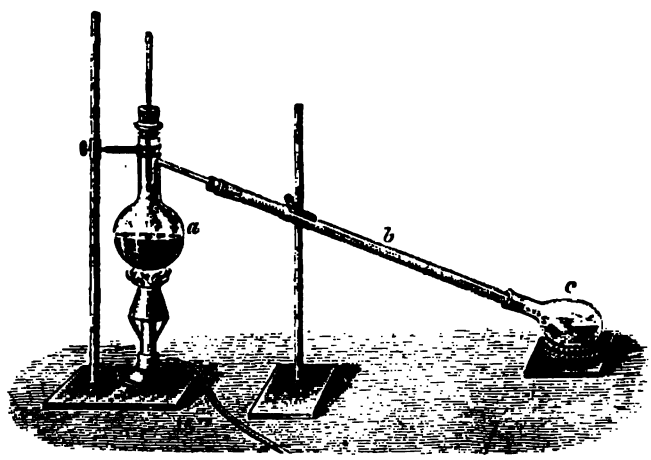


Рис. 2.

Чашку нагрѣваютъ до растворенія ацетанилида, фильтруютъ горячій растворъ и собираютъ кристаллы, образующіеся послѣ остыванія. Маточные разсолы даютъ вторично кристаллы послѣ выпариванія. Если кристаллы имѣютъ желтый цвѣтъ, то ихъ обезцвѣчиваютъ вторичною кристаллизаціей и прибавленіемъ къ раствору немного промытаго и свѣже-прокаленнаго костянаго угля.

Химическій процессъ при этомъ очень несложенъ: анилинъ и уксусная кислота соединяются первоначально въ уксуснокислый анилинъ, разлагающійся при нагрѣваніи на ацетанилидъ и воду.

$$C_6H_5NH_2 + HO.OCCH_3 = C_6H_5NH.CH_3CO + H_2O.$$

Свойства. Сплавленный и опять остывшій ацетанилидъ представляетъ свѣтло-желтоватую, просвѣчивающуюся, листовато-кристаллическую массу; выкристаллизованный изъ воды, онъ образуетъ безцвѣтные, мелкіе, блестящіе, листоватые ромбическіе кристаллы, безъ запаха, нѣсколько жгучаго вкуса. Ацетанилидъ плавится при 114°, кипитъ при 295°, не разлагаясь, и пары сгараютъ яркимъ пламенемъ. Для растворенія требуется холодной воды 194 ч., кипящей 18 ч., 90% спирта

3,5 ч.; онъ легко растворяется въ эѳирѣ и хлороформѣ. Онъ не летучъ, не гигроскопиченъ и въ чистомъ видѣ не измѣняется отъ дѣйствія свѣта.

При кипяченіи съ ѣдкими щелочами, также какъ и съ солиной кислотою, ацетанилидъ разлагается на анилинъ и уксусную кислоту.

Испытаніе. 1) Водный растворъ имѣетъ нейтральную реакцію (кислая реакція указывала бы на присутствіе уксусной кислоты, а свободный анилинъ не окрашиваетъ въ синій цвѣтъ красную лакмусовую бумагу).

2) Насыщенный на холодѣ водный растворъ ацетанилида, отъ прибавленія раствора хлорнаго желѣза, не измѣняетъ цвѣта послѣдняго (антициринъ — въ красный цвѣтъ, таллинъ — въ зеленый, анилиновыя соли — въ зелено-черный).

3) При нагрѣваніи ацетанилида съ растворомъ ѣдкаго кали выдѣляются пары ароматнаго запаха (отъ анилина, см. выше), при чемъ жидкость по охлажденіи дѣлается молочною. Если затѣмъ къ жидкости прибавить капель 5 хлороформа и снова нагрѣть, то развивается проницательный, отвратительный запахъ изонитрила. (Освобожденный помощью ѣдкаго кали анилинъ даетъ съ хлороформомъ и ѣдкими щелочами, какъ и всѣ первичные амины, какой нибудь изъ вонючихъ изонитриловъ, въ данномъ случаѣ изоціанфенилъ $C_6H_5N.C$. Опытъ производится лучше всего на открытомъ воздухѣ и реактивная трубочка послѣ опыта уничтожается, такъ какъ всѣ изонитрилы ядовиты).

4) 0,1 g. ацетанилида кипятятъ съ 1 ccm. соляной кислоты въ продолженіи одной минуты; при чемъ получается прозрачный растворъ, содержащій солянокислый анилинъ. Отъ прибавленія къ этому раствору 2 ccm. раствора карболовой кислоты (1 = 20) и затѣмъ капли свѣжаго и профильтрованнаго раствора хлориновой извести (1 = 100), получается мутная жидкость фіолетоваго цвѣта. По прибавленіи амміака въ избыткѣ къ этой жидкости цвѣтъ переходитъ въ темносиній (индофеноловая реакція, которую впрочемъ даетъ и фенацетинъ). Важно здѣсь кипяченіе не менѣе одной минуты.

5) При накаливаніи 0,5 g. ацетанилида на платиновой пластинкѣ, не должно получаться огнепостояннаго остатка. Если пары загораются, то надо продолжать накаливать до сгоранія выдѣлившагося угля (остатокъ показываетъ неорганическія примѣси, что впрочемъ встрѣчается довольно рѣдко, такъ какъ при приготовленіи не употребляются неорганическія вещества).

6) Съ сѣрной кислотою долженъ получиться безцвѣтный растворъ; выполаскиваютъ сухую и чистую реактивную трубочку крѣпкой сѣрной кислотою, вливаютъ около 5 ccm. кислоты, прибавляютъ 0,1 g. ацетанилида и растворяютъ, осторожно взбалтывая. Темное окрашиваніе показываетъ примѣсь сахара, другіе цвѣта — красящія примѣси. Но слѣдуетъ замѣтить, что и при случайномъ присутствіи бумажныхъ обрывковъ можетъ получиться бурая окраска. Растворъ содержитъ отчасти и сѣрнокислый анилинъ, такъ какъ разбавленный водою, онъ окрашиваетъ лигнинъ (напр. кусокъ газетной бумаги) въ ярко-желтый цвѣтъ.

Далѣе имѣетъ значеніе для опредѣленія чистоты препарата выше назначенныя точки плавленія и кипѣнія, такъ какъ онѣ значительно измѣняются присутствіемъ гомологовъ анилида (ацеттолуидовъ и ацетксилидовъ), реагирующихъ подобно ацетанилиду.

Сохраненіе. Съ предосторожностью (списокъ Б) въ хорошо закупоренной банкѣ.

Дѣйствіе и примѣненіе. Дѣйствіе на животныхъ и человѣка, а также судьба ацетанилида въ организмѣ не вполнѣ еще изучены. Важнѣйшія изъ явленій въ животномъ организмѣ слѣдующія: Ціанозъ, разстройство дыханія, двигательные параличи, пониженіе чувствительности и температуры и образованіе въ крови метгемоглобина изъ гемоглобина. У человѣка же не наблюдалось уменьшенія гемоглобина послѣ пріема средства.—По Moerner'у ацетанилидъ окисляется въ человѣческомъ организмѣ отчасти въ ацетилпараамидофенолъ $C_6H_4(NHCH_3CO)(OH)$ (1:4)я выдѣляется въ видѣ эоипро-сѣрной кислоты послѣдняго. Образуется ли рядомъ съ первою еще другая эоипро-сѣрная кислота, еще не доказано. Такъ какъ выше названная эоипро-сѣрная кислота не соотвѣтствуетъ количеству принятаго ацетанилида, при чемъ моча можетъ вращать плоскость поляризаціи влѣво, то авторъ предполагаетъ, что при этомъ образуется производное глякуроновой кислоты, замѣняющее недостающую часть эоипро-сѣрной кислоты.

Чтобы доказать въ мочѣ присутствіе ацетанилида или его продуктовъ (см. выше), кипятятъ 10 ccm. мочи въ пробирной трубочкѣ съ 1—2 ccm. соляной кислоты: по охлажденіи прибавляютъ 2 ccm. 3% раствора карболовой кислоты и немного профильтрованнаго раствора хлорноватой извести; въ присутствіи ацетанилида жидкость краснѣетъ и при пресыщеніи амміакомъ синѣетъ (индофеноловая реакція).—Или встряхиваютъ мочу съ хлороформомъ, а остатокъ послѣ улетучиванія хлороформа нагрѣваютъ въ фарфоровой чашкѣ съ растворомъ азотнортутистой соли. При наличности ацетанилида образуется интенсивно-зеленая масса, дающая со спиртомъ растворъ зеленаго цвѣта (Yvon).

При наружномъ употребленіи въ видѣ присыпки на язвы ацетанилидъ не ядовитъ, обладаетъ слабыми антисептическими свойствами и будто ограничиваетъ нагноеніе. Внутрь онъ понижаетъ температуру сильнѣе антипирина, но только у лихорадящихъ, а не у здоровыхъ. Средніе дозы (0,25 g.—0,5 g. pro dosi, 1,5 g.—2,0 g. pro die) вызываютъ слабый ціанозъ, легкую сонливость и только у ослабленныхъ больныхъ скоропроходящіе симптомы коллапса. При самовольномъ пріемѣ больными большихъ разовыхъ дозъ (отъ 2,0 g.—6,0 g. pro dosi) наблюдались слѣдующіе признаки отравленія, однако съ благопріятнымъ исходомъ: сильный ціанозъ, учащенный пульсъ, угнетенность, тяжелыя нервныя явленія и (рѣже чѣмъ отъ антипирина) коревидная сыпь. Желудочно-кишечный каналъ отягощается ацетанилидомъ менѣе другихъ жаропонижающихъ. Сильнѣе всего понижается температура (чѣмъ выше послѣдняя, тѣмъ сильнѣе пониженіе) у чахоточныхъ, даже отъ сравнительно не большихъ дозъ, затѣмъ у больныхъ тифомъ. Къ тифознымъ совѣтуютъ примѣнять т. н. „антифебринизацію", т. е.—давать малыя, но частыя дозы (черезъ часъ по 0,05 g.—0,1 g.) При остромъ сочленовномъ ревматизмѣ достигаются двѣ цѣли: уменьшеніе температуры и отчасти болей. Теченіе остраго бронхита и инфлюэнцы значительно сокращается, если сочетаніемъ ацетанилида съ другими потогонными (горячій чай съ коньякомъ, липовый цвѣтъ, малина и др.) удается вызвать обильный потъ. Пріемъ 0,25 g. въ самомъ началѣ нервныхъ головныхъ болей, напр. спастической мигрени, часто приноситъ значительное облегченіе. Невральгіи, и другія повышенія чувствительности кое-когда облегчаются. Въ дѣтской практикѣ онъ улучшаетъ самоощущеніе и рѣже антипирина вызываетъ рвоту—Прописывается ацетанилидъ въ пилюляхъ, растворахъ, чаще всего въ порошкахъ и облаткахъ по 0,25 g.—0,5 g. pro dosi, 1,0 g.—2,0 g. pro die. Всякій пріемъ запивать виномъ для лучшаго растворенія. Дѣтямъ начать со столькихъ центиграммовъ, сколько имъ лѣтъ, осторожно повышая дозу.

Высшій однократный пріемъ: 8 гранъ = 0,5 g.
Высшій суточный пріемъ: 1 драхма = 3,75 g.

2. Acetum.

Acetum crudum s. Vini. Уксусъ. Essig. Vinaigre. Vinegar.

Исторія. Приготовленіе уксуса посредствомъ броженія сахаристыхъ веществъ уже было извѣстно во время Моисея (кн. IV. гл. 6. ст. 3). Греческій врачъ Гиппократъ (470 — 360 до Р. Х.) употреблялъ уксусъ какъ лѣкарство. Питье древнеримскихъ солдатъ подъ названіемъ posca, potus, приготовляли изъ воды и уксуса,

иногда съ примѣсью яичнаго бѣлка. У Ливія находится мало вѣроятное сообщеніе, что Ганнибалъ во время перехода черезъ Альпы разрушалъ скалы помощью огня и уксуса. Геберъ въ 8 столѣтіи по Р. Х. впервые очищалъ уксусъ перегонкою. Basilius Valentinus въ 15 столѣтіи уже умѣлъ добывать крѣпкій уксусъ нагрѣваніемъ ярь-мѣдянки въ стеклянныхъ ретортахъ, и онъ же открылъ, что въ началѣ перегонки переходитъ болѣе слабый уксусъ. Уже старые алхимики умѣли приготовлять кислую жидкость сухою перегонкою органическихъ веществъ и уксусъ, получаемый перегонкой дерева называли древесною кислотою, а уксусъ отъ перегонки манны, камеди, сахара и т. п.—слизевою кислотою. Глауберъ сообщаетъ въ 1648 г., что слѣдуетъ наполнять двѣ бочки древесными стружками, сучьями и листьями, обливать виномъ и потомъ переливать попеременно жидкость изъ одной бочки въ другую (Elementa chim. II Proc. 50). Boerhave (1700) зналъ, что уксусному броженію должно предшествовать спиртное. Производство уксуса изъ разведеннаго спирта, такъ наз. „ускореннымъ способомъ“ впервые испытано Schützenbach'омъ въ 1823 году.

Приготовленіе. Собственно уксусомъ называется сильно разбавленная водою уксусная кислота. Приготовленіе уксуса производится тремя совершенно различными между собою способами:

1. Броженіемъ жидкостей, содержащихъ спиртъ или сахаръ, причемъ въ послѣднемъ случаѣ жидкость проходитъ два рода броженія. Сперва сахаръ превращается въ спиртъ, дѣйствіемъ особаго фермента (Mycoderma cerevisiae), а потомъ уже посредствомъ фермента уксусной кислоты (Mycoderma aceti или Bacillus aceticus въ уксусную кислоту. Ренсковый, фруктовый, солодковый, пивной, хлѣбный уксусы представляютъ продукты этого броженія.

2. Превращеніемъ, разведеннаго водою, спирта въ уксусъ подъ вліяніемъ атмосфернаго кислорода и, вѣроятно, также при содѣйствіи уксуснаго фермента. Спиртный, водочный уксусы или уксусъ по ускоренному способу являются продуктами этого процесса.

3. Нагрѣваніемъ и обугливаніемъ дерева въ закрытыхъ сосудахъ, иначе сухою перегонкою дерева. Древесный уксусъ и есть продуктъ этого производства.

I. Приготовленіе уксуса физіологическимъ путемъ посредствомъ броженія сахаристыхъ или спиртныхъ жидкостей.

а) **Виноградный уксусъ.** Большія бочки, вмѣстимостью въ 300—500 литровъ, ставятся въ нѣсколько рядовъ въ помѣщеніи, имѣющемъ температуру не ниже 20—30° С. и каждая бочка заправляется 100 литрами горячаго готоваго уксуса и 10 литрами „уксусной заправы“, въ этомъ случаѣ вина. Черезъ каждыя 8 сутокъ, въ каковое время вино успѣло уже превратиться въ уксусъ, повторяется прибавленіе 10 литровъ вина, до тѣхъ поръ, пока бочка не будетъ наполнена до $^2/_3$ своей емкости. Около 14 сутокъ послѣ послѣдней прибавки вина, образованіе уксуса оканчивается, причемъ спускаютъ половину уксуса, чтобы къ оставшейся въ бочкѣ другой половинѣ опять прибавлять черезъ каждую недѣлю по 10 литровъ вина. Такого рода производство уксуса продолжается въ той же бочкѣ около 6 лѣтъ при употребленіи вина какъ уксусной заправы. Послѣ этого времени въ бочкахъ накопляется такое количество мертваго ила, состоящаго изъ фермента, виннаго камня и „уксуснаго гнѣзда“ (см. далѣе), что очистка ихъ дѣлается необходимою

Уксусъ употребляется горячій для того, чтобы убивать иногда присутствующіе „уксусные угри“; необходимый для образованія уксуса уксусный ферментъ попадаетъ въ жидкость изъ воздуха при употребленіи совершенно новыхъ матеріаловъ; въ старыхъ бочкахъ онъ уже присутствуетъ.

b) **Солодковый уксусъ.** Приготовленіе солодковаго уксуса мало отличается отъ приготовленія виноградnаго, съ тою только разницею, что вмѣсто періодическаго доливанія заправы, бочки въ самомъ началѣ наполняются всемъ количествомъ послѣдней и подвергаются процессу броженія въ теченіе нѣсколькихъ недѣль. Уксусною заправою служитъ здѣсь сусло, находящееся 2—3 дня въ спиртномъ броженіи и превращенное въ солодковое вино. Сусло приготовляется намачиваніемъ около 100 ч. ячменнаго солода, 5 ч. пшеничнаго солода, 400 ч. воды 50° С. и послѣдующимъ смѣшиваніемъ съ 750 ч. кипящей воды. Къ прозрачному суслу прибавляютъ 20 ч. пивныхъ дрожжей, для вызыванія спиртнаго броженія и оставляютъ на нѣсколько дней при 20—25°, послѣ чего оно употребляется какъ заправа.

c) **Свекловичный уксусъ.** Въ послѣдніе 50 лѣтъ установилось во Франціи и Англіи приготовленіе уксуса изъ сахарной свекловицы. Этотъ способъ (Neale и Duyk) состоитъ въ томъ, что полученный выжиманіемъ сокъ свекловицы (уд. в. 1,035—1,045) разбавляютъ такимъ количествомъ воды, чтобы онъ имѣлъ уд. в. 1,025, кипятятъ, процѣживаютъ и подвергаютъ спирному броженію при помощи дрожжей. Прозрачная жидкость сливается съ осадка, смѣшивается съ равнымъ объемомъ уксуса, помѣщается въ чаны, емкостью 100,000 литровъ и въ нихъ пропускается безпрерывно, мельчайшею струею, воздухъ, нагрѣтый до 22,5° С. По Leplay'y подвергаютъ разрѣзанную на куски свекловицу спиртному броженію и употребляютъ остатки такимъ же образомъ, какъ буковыя стружки для приготовленія уксуса „ускореннымъ способомъ“.

Равнымъ же образомъ получается уксусъ изъ другихъ матеріаловъ, содержащихъ сахаръ, крахмалъ, спиртъ, напр. изъ фруктовъ, хлѣба, пива и. т. д. Полученные такимъ образомъ укеусы называются по матеріалу, служащему для ихъ изготовленія, фруктовымъ, хлѣбнымъ, пивнымъ, и. д. уксусомъ. Исключая виноградnаго, всѣ эти сорта не имѣютъ особаго значенія.

Всѣ эти способы имѣютъ то общее свойство, что уксусный ферментъ попадаетъ въ нихъ случайно. Послѣднее избѣгается

d) **Способомъ Pasteur'a.** Выше описанный способъ приготовленія уксуса изъ вина, такъ называемый Орлеанскій способъ, измѣненъ французскимъ химикомъ Pasteur'омъ, согласно новѣйшимъ изслѣдованіямъ, по которымъ образованіе уксуса является физіологическимъ процессомъ. Pasteur вливаетъ въ бочки, емкостью 125 литровъ, смѣсь изъ 2 ч. спирта, 1 ч. укеуса и 97 ч. воды, прибавляетъ слѣды фосфорнокальціевой или натріевой соли и помѣщаетъ на поверхности жидкости извѣстное количество уксуснаго фермента, взятое изъ другой бочки. Этотъ ферментъ, состоящій изъ милліона отдѣльныхъ существъ, размножается быстро при подходящей температурѣ и покрываетъ въ теченіе первыхъ еще сутокъ всю поверхность жидкости. Черезъ 24—48 часовъ прибавляется новое количество заправы, напр. вина, спиртной воды, солодковаго сусла, подвергнутаго предварительно спиртному бро-

женію и. т. д. По наполненіи бочки до $^2/_3$ емкости, уксусъ сливается, а уксусный ферментъ собирается и снова помѣщается въ бочку, заправленную свѣжимъ количествомъ матеріала. Очень важно для удачнаго продолженія броженія, чтобы уксусный ферментъ имѣлъ всегда запасъ спиртной жидкости. При недостаточности послѣдней, ферментъ окисляетъ и превращаетъ уже образованный уксусъ въ углекислоту и воду. Собранный уксусный грибокъ не долженъ быть устраненъ на долго отъ дѣйствія на спиртъ, если хотятъ сохранять его окисляющую силу. Наконецъ не слѣдуетъ допускать очень сильнаго развитія уксуснаго грибка, потому что въ такомъ случаѣ его дѣйствіе усиливается; вслѣдствіе чего только разрушается уже образовавшаяся уксусная кислота.

При этомъ способѣ, для удачнаго приготовленія уксуса требуется исполненіе слѣдующихъ условій: 1. Уксусная заправа должна содержать до 3% спирта. Большее или меньшее количество спирта замедляетъ образованіе уксуса. 2. Температура должна быть не ниже 15° С. и не выше 35° С. При температурѣ ниже + 7° С. образованіе уксуса совершенно прекращается; ниже + 15° С. оно слабо и медленно, а выше 35° С. очень сильно и быстро, такъ что одновременно происходитъ частью разложеніе уксусной кислоты усиленнымъ дѣйствіемъ уксуснаго фермента, частью испареніе спирта. 3. Безпрепятственный доступъ воздуха. Покрывающій поверхность уксусной заправы слой фермента притягиваетъ кислородъ изъ воздуха и насыщенный азотомъ воздухъ, какъ болѣе легкій, поднимается на верхъ, давая мѣсто насыщенному кислородомъ, какъ болѣе тяжелому. Равно же и уксусные бациллы превращаютъ спиртъ въ болѣе тяжелую уксусную кислоту, которая опускается на дно бочки, между тѣмъ какъ жидкость, содержащая болѣе спирта и вслѣдствіе того болѣе легкая, поднимается на верхъ.

Способъ Пастера характеристиченъ тѣмъ, что онъ умышленно культивируетъ уксусный ферментъ, и „культурой“ грибковъ засѣваетъ уксусную заправу.

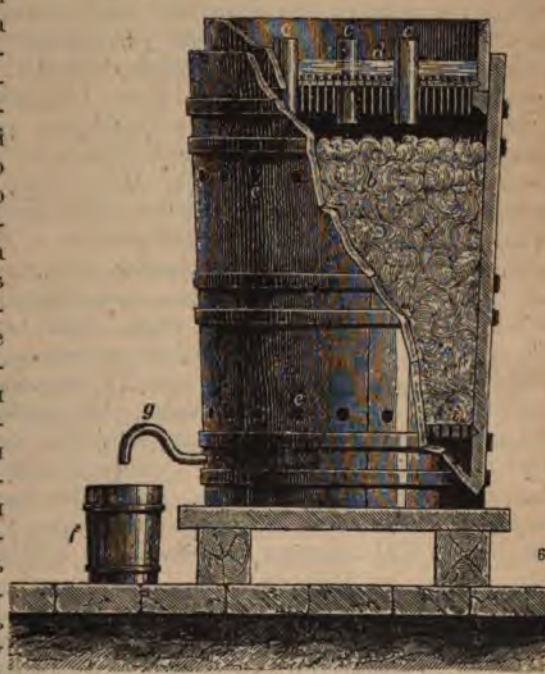
II. Приготовленіе уксуса окисленіемъ разведеннаго спирта.

а) **Химическимъ путемъ.** D'oebereiner 60 лѣтъ тому назадъ наблюдалъ, что пары спирта, смѣшанные съ воздухомъ, при пропусканіи черезъ платиновую чернь или платиновую губку, почти моментально окислялись въ уксусную кислоту. Впослѣдствіи старались найти техническое примѣненіе этой реакціи, но опыты неудавались во первыхъ потому, что платиновая чернь всетаки не дѣйствуетъ довольно энергично, а во вторыхъ и оттого, что полученная такимъ образомъ уксусная кислота содержитъ слишкомъ много алдегида.

в) **Производство „ускореннымъ способомъ“.** 1. Boerhave указалъ уже въ 1730 г. на подобный способъ скораго приготовленія уксуса, который и теперь иногда находитъ примѣненіе. Аппаратъ состоитъ изъ двухъ чановъ вышиною въ 3 метра и 1,3 метра шириною, стоящихъ на подмосткахъ въ 0,5 метра вышины. Въ 0,3 метра надъ дномъ находится въ каждомъ чанѣ продырявленное дно, на которое положены виноградныя вѣтки до самыхъ краевъ чана. Одинъ чанъ наполняется до краевъ, другой до половины виномъ, и черезъ сутки выпускаютъ изъ полнаго чана столько жидкости, сколько требуется для

наполненія другого. По истеченіи слѣдующихъ сутокъ выпускаютъ изъ послѣдняго опять половину и наливаютъ обратно въ первый. Эта операція повторяется до тѣхъ поръ, пока вино не превратится въ уксусъ, что можетъ произойти черезъ 2—3 недѣли. При температурѣ около 25° C. и переливаніемъ черезъ каждые полусутки образованіе уксуса происходитъ вдвое скорѣе. Виноградные вѣтки имѣютъ здѣсь такое же значеніе, какъ стружки буковаго дерева при новѣйшемъ „ускореннымъ способѣ“, который былъ проданъ въ 1823 году Schützenbach'омъ за 1,500 талеровъ, какъ фабричная тайна.

2. Способъ Schützenbach'a. Главная суть послѣдняго способа заключается въ предоставленіи уксуснаго матеріала возможно обширному вліянію кислорода воздуха при температурѣ, способствующей образованію уксуса; другими словами, основывается на окисленіи спирта въ возможно скоромъ времени. Аппаратъ состоитъ изъ нѣсколькихъ дубовыхъ конической формы чановъ, вышиною 2,5—3 метровъ и шириною около 1,2 метра. На разстояніи 30 сантиметровъ отъ дна находится въ каждомъ чанѣ другое ситообразно продырявленное дно, покрытое прокипяченными и пропитанными уксусомъ буковыми стружками. На 17,5 сантиметровъ ниже верхняго края находится деревянное кольцо, на которое опирается рѣшето (a), деревянный сосудъ съ продырявленнымъ дномъ. Изъ маленькихъ дырочекъ этого дна висятъ бумажныя нитки, сверху закрѣпленныя узломъ, чтобы онѣ не выпадали. Въ верхній сосудъ наливаютъ нагрѣтую до 35° C. уксусную заправу, напр. смѣсь изъ 1 ч. 60% спирта, 5 ч. воды и 2 ч. уксуса, или смѣсь спирта, воды и уксуса съ бродившимъ солодковымъ сусломъ. Эта смѣсь стекаетъ медленно по ниткамъ и разливается по стружкамъ. Чтобы дать возможность атмосферному кислороду безпрепятственно достигнуть стружекъ, а лишенному кислорода воздуху выйти, просверливаются сквозь стѣнку чана около нижняго ситообразнаго дна и подъ верхнимъ кольцомъ два ряда дырочекъ, шириною около 1,5 сантиметра (e e) по вертикальному направленію, а въ дно верхняго сосуда вставляютъ три широкія стеклянныя трубки (c), черезъ которыя преимущественно воздухъ выходитъ изъ чана. Для выпусканія жидкости служитъ стеклянная трубочка (g) въ видѣ ливера, поднимающаяся почти до нижняго ряда дыръ



6.

Рис. 3. Градирная бочка для образованія уксуса.

и выпускающая жидкость на столько, чтобы часть чана, находящаяся подъ нижнимъ дырчатымъ дномъ (i), всегда была наполнена жидкостью, чтобы не допускать слишкомъ скораго охлажденія бочки. Окисленіе совершается на поверхности стружекъ, причемъ температура внутри бочки держится между 30—40°, если температура комнаты находится около 25° С. Вначалѣ окисленіе идетъ довольно медленно, пока стружки не покроются уксусными грибками, потомъ оно усиливается, достигая при этомъ и болѣе высокой температуры. Вытекающая изъ бочки жидкость вливается въ ситообразный сосудъ второй бочки, а изъ этой въ третью, которая и даетъ обыкновенно уже готовый уксусъ. Находящійся въ чанѣ термометръ служитъ для провѣрки хода окисленія. При повышеніи температуры надъ 40° С. ее можно убавить приливаніемъ холодной уксусной заправы, такъ какъ при высокой температурѣ не только испаряется спиртъ, но окисленіе простирается дальше и на готовый уксусъ, разлагая послѣдній на углекислоту и воду. Если прибавлять каждый разъ при обливаніи немного спирта, то крѣпость уксуса можно возвысить до содержимости въ немъ 14% уксусной кислоты. Бо́льшей крѣпости нельзя достигнуть, потому что въ уксусѣ такой крѣпости прекращается развитіе уксуснаго фермента, а вслѣдствіе этого и главное условіе образованія уксуса. При сильномъ накопленіи уксуснаго грибка на стружкахъ требуется замѣщеніе этихъ послѣднихъ свѣжими. Вмѣсто стружекъ употребляются и другія рыхлыя и пористыя вещества, какъ напр. виноградныя вѣтки, древесный уголь, величиною въ грецкій орѣхъ, коксъ, освобожденный отъ желѣза промываніемъ кислотами. Передъ тѣмъ, какъ помѣстить ихъ въ бочки, всѣ эти вещества пропитываются уксусомъ. Уксусною заправою служатъ смѣси изъ приблизительно 20 литровъ 50% спирта, 40 литровъ уксуса, 120—150 литровъ воды, съ прибавленіемъ самого незначительнаго количества муки или отрубей. Черезъ испареніе во время образованія пропадаютъ 5—6% спирта, отчасти въ натуральномъ видѣ, отчасти въ видѣ алдегида и уксусной кислоты. 100 литровъ 50% спирта даютъ 750—780 литровъ уксуса съ 5% уксусной кислоты, или около 650 литровъ съ 6%, или 550 литровъ съ 7%, или около 380 литровъ съ 10% кислоты.

3. Способъ Michaelis'a. Этотъ способъ отличается отъ предыдущаго тѣмъ, что стружки смачиваются въ уксусной заправѣ въ извѣстныхъ промежуткахъ времени, посредствомъ спеціально устроенныхъ аппаратовъ. Такой аппаратъ состоитъ изъ большой бочки, внутренное помѣщеніе которой раздѣлено рѣшетомъ на двѣ неравныя половины. Верхняя половина бываетъ меньше и наполняется буковыми стружками (углемъ и т. д.). Въ нижнюю бо́льшую половину черезъ горизонтально устроенную трубу проходитъ воздухъ; противъ трубы и въ верхней части находится кранъ для выпусканія воздуха. Черезъ колѣнчатую воронку вливается въ втулку уксусную заправу. По закрытіи крана бочку поворачиваютъ такъ, чтобы стружки могли пропитаться жидкостью; черезъ 15 минутъ бочка устанавливается въ прежнемъ положеніи и открывается кранъ. Стружки нагрѣваются, и если нагрѣваніе распространяется внизъ, что узнается по термометру, то этимъ доказывается, что спиртъ превращенъ въ уксусную кислоту. Затѣмъ поворачиваніе бочки повторяется. Этотъ способъ облегчаетъ работу и даетъ лучшіе результаты, чѣмъ первый.

III. Приготовленіе уксуса сухою перегонкою дерева (древесный уксусъ).

Сухою перегонкою дерева добываются рядомъ съ другими продуктами значительное количество такъ называемаго „древеснаго уксуса". Этотъ уксусъ содержитъ много пригорѣлыхъ веществъ и вслѣдствіе этого непригоденъ для стола безъ дальнѣйшей обработки. По способу француза Mollerat'a онъ очищается на столько, что можетъ быть примѣнимъ какъ столовый уксусъ. См. Acetum pyroligniosum.

Теорія образованія уксуса.

Химическій процессъ при образованіи уксуса окисленіемъ спирта очень не сложенъ: этиловый спиртъ $CH_3.CH_2.OH$ поглощаетъ кислородъ и переходитъ въ альдегидъ (этиловый альдегидъ), а потомъ въ уксусную кислоту.

$$\underset{\text{этиловый спиртъ}}{CH_3.CH_2.OH} + O = H_2O + \underset{\text{альдегидъ.}}{CH_3.COH}$$

$$\underset{\text{альдегидъ}}{CH_3.COH} + O = \underset{\text{уксусная кислота.}}{CH_3.COOH}$$

Окисленіе спирта поглощеніемъ кислорода воздуха всетаки совершается не совсѣмъ легко. При обыкновенныхъ условіяхъ кислородъ воздуха не имѣетъ никакого дѣйствія на спиртъ. Но въ присутствіи какого либо вещества, переносящаго кислородъ, напр. платиновой черни, происходитъ при слабомъ нагрѣваніи образованіе уксусной кислоты.— Равнымъ же образомъ удается превратить спиртъ въ уксусную кислоту помощью крѣпкихъ окислителей, заставляющихъ дѣйствовать кислородъ „in statu nascendi", напр. марганцовокаліевой соли и хромовой кислоты. Но нѣтъ надобности примѣнять эти способы на практикѣ.

Происхожденіе уксусной кислоты при броженіи (т. е. физіологическимъ путемъ) также уже достаточно выяснено, преимущественно работами Pasteur'a. Уксусному броженію могутъ быть подвергаемы, непосредственно: разведенныя спиртныя жидкости; сахаристыя жидкости, передъ тѣмъ какъ переходить въ уксусное броженіе, должны подвергаться спиртному броженію (посредствомъ Saccharomyces cerevisiae Meyen, Mycoderma cerevisiae и др. дрожжевыхъ грибковъ). Уксусное броженіе вызываетъ микроорганизмъ Bacillus aceticus, раньше носившій названіе Mycoderma aceti, Ulvina aceti, уксусный грибокъ. Онъ попадаетъ въ уксусную заправу или случайно, или помѣщается въ нее нарочно. Bacillus aceticus не образуетъ, по изслѣдованіямъ Meyer'a и Knieriem'a ни споръ ни мицелія, а размножается дѣленіемъ и требуетъ для своего развитія кислородъ, разведенный и содержащій уксусную кислоту спиртъ и питательныя соли (т. е. фосфористыя и азотистыя вещества), наконецъ температуру отъ 20—30 С.

Если оставляютъ разведенныя спиртныя или сахаристыя жидкости, переходящія въ спиртное броженіе, на воздухѣ при 20—30° С. то онѣ мутнѣютъ и поверхность ихъ покрывается черезъ 12—24 часовъ бѣловатою пленкою, въ тоже время онѣ получаютъ кислую реакцію. Въ жидкости поселился уксусный ферментъ, который начинаетъ дѣйство-

вать, причемъ, разумѣется, безразлично, попалъ ли ферментъ, находящійся по Pasteur'y вездѣ въ воздухѣ, случайно въ жидкость или былъ онъ нарочно помѣщенъ. Бѣлая пленка на поверхности „уксусная плѣсень“ состоитъ изъ отдѣльныхъ индивидуумовъ Bacillus aceticus. Послѣдній образуетъ короткія длиною въ 1,5 μ палочки, бока которыхъ явственно образуютъ съ концами четыреугольникъ. Если желаютъ сдѣлать бациллы видными, то ихъ можно окрасить лучше всего растворомъ фуксина. Ферменту свойственно образованіе длинныхъ цѣпей изъ отдѣльныхъ бациллъ (рис. 4. b.), или такъ наз. форма песочныхъ часовъ (рис. 4 c.).

Рис. 4. Уксусные грибки. Лин. увеличеніе въ 500 разъ. (a) Разсѣянны, (b) въ цѣпяхъ, (c) въ видѣ песочныхъ часовъ.

Живущіе на поверхности уксусной жидкости бациллы употребляютъ вѣроятно какъ пищу спиртъ и кислородъ и выдѣляютъ уксусную кислоту въ видѣ продукта обмѣна веществъ. Образовшаяяся уксусная кислота опускается на дно, вслѣдствіе своего высшаго удѣльнаго вѣса а поднявшіеся новые спиртные слои подвергаются превращенію, которое однакожъ продолжается до тѣхъ поръ, пока ферментный слой (бѣлая плѣсень) находится на поверхности жидкости, пользуясь здѣсь кислородомъ въ достаточномъ количествѣ.—При погруженіи фермента на дно, гдѣ нѣтъ кислорода, уксусное броженіе прекращается, пока не образуется новый слой на поверхности. Опустившійся на дно слой разбухаетъ въ видѣ студенистой массы и носитъ названіе „уксуснаго гнѣзда“. Оно состоитъ изъ безчисленныхъ бактерій, соединенныхъ въ студенистую массу (Zoogloea) и дѣйствуетъ при благопріятныхъ условіяхъ какъ уксусный ферментъ.

Если уксусный ферментъ не имѣетъ болѣе спирта, то дѣйствіе его простирается на готовую уксусную кислоту и превращаетъ послѣднюю въ углекислоту и воду; уксусъ дѣлается при этомъ слабѣе. Вслѣдствіе этого необходимо оставить въ уксусѣ спиртъ или прибавить къ нему нарочно небольшое количество послѣдняго.

Нельзя смѣшивать уксусную плѣсень съ винною или пивною плѣсенью (Mycoderma vini s. cerevisiae), микроорганизмомъ, разлагающимъ спиртъ на углекислоту и воду и придающимъ вину и пиву „отстоялый“ вкусъ.

Кромѣ расщепляющихъ грибковъ поселяются часто въ уксусѣ еще животныя: принадлежащія къ нематодамъ „уксусные угри“, Leptodera oxophila или Anguillula aceti или Vibrio aceti рис. 5., встрѣчающіяся также въ клейстерѣ переплетчиковъ. Обыкновенно они живутъ

въ землѣ и попадаютъ неизвѣстно какъ въ уксусъ, въ которомъ себя чувствуютъ особенно хорошо. И эти животныя сильно нуждаются въ кислородѣ. Если поверхность уксуса покрыта слоемъ уксусной плѣсени и слѣдовательно имъ недостаетъ кислорода, то въ такомъ случаѣ они собираются или на стѣнкахъ бочекъ, чтобы пользоваться кислородомъ, проникающимъ черезъ поры дерева, или стремятся пройти на поверхность жидкости, прорывая слой плѣсени, вслѣдствіе чего бактеріи опускаются внизъ. При этомъ уксусное броженіе прекращается, уксусные угри берутъ верхъ и быстро размножаются. Такъ какъ угри кромѣ того еще истребляютъ уксусъ, то ихъ присутствіе въ уксусныхъ бочкахъ, разумѣется, является мало желательнымъ.

Рис. 5. Anguillula aceti. Лин. увеличеніе въ 50—60 разъ.

Уксусные угри имѣютъ видъ длинныхъ нитеобразныхъ червей, длиною 0,2—0,5 cm.; они передвигаются съ замѣчательною быстротою. Ихъ можно легко замѣтить невооруженнымъ глазомъ при полуотраженномъ свѣтѣ.

Обыкновеннымъ гостемъ въ помѣщеніяхъ, гдѣ производится броженіе уксуса, бываетъ еще уксусный комаръ или уксусная муха (Oscinis cellaria Latr., Mosillus vel Musca cellaria), съ красными глазами и желтоватымъ тѣломъ. Она является при броженіи фруктовыхъ соковъ въ фармацевтическихъ лабораторіяхъ и ея присутствіе считается признакомъ, что броженіе окончено.

Химическій процессъ при ускоренномъ способѣ приготовленія уксуса еще не совсѣмъ выясненъ, напротивъ, существуютъ два противуположныхъ мнѣнія. Одни, основываясь на авторитетѣ Либиха видятъ въ ускоренномъ способѣ лишь химическій процессъ окисленія: разведенный спиртъ разливается по буковымъ стружкамъ въ крайне раздробленномъ видѣ, окисляется при дѣйствіи на него кислорода воздуха и превращается въ алдегидъ а потомъ въ уксусную кислоту. Противъ этой теоріи возражаютъ, и не безъ основанія, что для добыванія уксуса буковыя стружки должны быть намочены предварительно уксусомъ; что, далѣе, въ уксусъ можетъ быть превращенъ только спиртъ извѣстной крѣпости и что, наконецъ, для удачнаго совершенія процесса требуется извѣстная температура и отсутствіе антисептическихъ веществъ. Далѣе Либихъ и его приверженцы отрицаютъ, что даже при броженіи уксусная кислота представляетъ продуктъ обмѣна веществъ бактерій. По Либиху Mycoderma aceti дѣйствуетъ также, какъ и платиновая чернь Doebereiner'a, т. е. какъ химическій передаватель кислорода.

Въ противуположность этому Pasteur'омъ объясняется и ускоренный способъ, какъ физіологическій процессъ, въ которомъ Bacillus aceticus проявляетъ біологическое дѣйствіе. По его объясненію стружки

представляютъ только почву, на которой поселяется Bacillus aceticus, находящійся въ употребляемомъ уксусѣ. Что образованіе уксуса происходитъ очень быстро, объясняетъ онъ тѣмъ, что условія существованія бациллъ (доступъ воздуха) очень выгодны. Эта теорія имѣетъ въ наше время самое большое число послѣдователей, хотя Либихъ не нашелъ и слѣдовъ Mycoderma aceti на стружкахъ изъ уксуснаго аппарата, находящагося въ дѣйствіи около 25 лѣтъ, и хотя до сихъ поръ не найденъ отвѣтъ на вопросъ, откуда являются въ продолженіе такого времени питательныя соли, необходимыя для успѣшнаго развитія бактерій.

Торговые сорта уксуса. Приготовленный изъ вина уксусъ имѣетъ желтоватый или красноватый цвѣтъ и отличается очень пріятнымъ вкусомъ, но у насъ онъ встрѣчается рѣдко и дорого стоитъ. Чаще всего употребляется спиртный уксусъ, приготовленный ускоренным способомъ. Этотъ послѣдній, содержащій 6% уксусной кислоты, бываетъ почти безцвѣтенъ, или желтоватъ; онъ предписывается нашею фармакопеею для фармацевтическаго употребленія. Чтобы удовлетворить требованіе публики, фабрикантъ часто окрашиваетъ его жженымъ сахаромъ; въ этомъ случаѣ онъ бываетъ болѣе чѣмъ желтоватъ и уже негодится для фармацевтическихъ потребностей. Хорошіе сорта солодковаго или фруктоваго уксусовъ встрѣчаются рѣже, они мутнѣютъ довольно скоро, и поэтому негодны для фармацевтическаго употребленія. Такъ называемый столовый уксусъ тоже не годенъ, потому что онъ содержитъ обыкновенно примѣси (ароматъ), возвышающія его свойства, можетъ быть, какъ столоваго уксуса, но вредныя для лѣкарственныхъ препаратовъ. Пивной уксусъ, имѣющій горьковатый вкусъ (отъ хмѣля) теперь, вѣроятно, вовсе не употребляется. Подъ названіемъ уксусной эссенціи имѣется въ торговлѣ концентрированный уксусъ (около 70% $C_2H_4O_2$), приготовленный изъ очищеннаго древеснаго уксуса и содержащій иногда подходящій ароматъ и жженый сахаръ. Съ количествомъ воды, взятымъ, въ 15—20 разъ количества уксусной эссенціи, послѣдняя даетъ хорошій кухонный или столовый уксусъ.

Свойства оффициальнаго уксуса. Уксусъ по фармакопеѣ представляетъ совершенно прозрачную, безцвѣтную или желтоватую жидкость, пріятнаго, кислаго запаха и вкуса. Находящаяся въ немъ незначительная примѣсь ацеталдегида или фурфурола, а также и незначительнаго количества уксуснаго эѳира, образуетъ, такъ сказать, букетъ уксуса. Онъ содержитъ 6% уксусной кислоты ($C_2H_4C_2$).

Фурфуролъ представляетъ собою алдегидъ пирослизевой кислоты, и есть составная часть уксуса, получаемаго сухою перегонкою дерева. Ацеталдегидъ образуется во время уксуснаго броженія. Количество этихъ алдегидовъ не должно превышать 0,05%. Оба алдегида возстановляютъ разстворъ серебра. Ацеталдегидъ или алдегидъ=C_2H_4O, фурфуролъ = $C_5H_4O_2$.

Испытаніе уксуса по предписанію фармкопеи.

1) Уксусъ не долженъ быть мутенъ, слизистъ или заплѣснѣлый; мутность, предающая уксусу непріятный видъ, можетъ происходить отъ органическихъ веществъ, а также отъ растительныхъ и животныхъ организмовъ. Про относящихся сюда уксусныхъ угрей см. далѣе.—Онъ не долженъ имѣть посторонняго, пригорѣлаго запаха, остраго и жгучаго вкуса и содержать другихъ свободныхъ кислотъ (сѣрной, соляной и азот-

ной) и солей металловъ. Недостаточно очищенный древесный уксусъ прибавляется иногда къ уксусу, чтобы придавать послѣднему бо́льшую крѣпость. Эта примѣсь узнается послѣ насыщенія уксуса углекаліевою солью, причемъ ясно появляется рѣзкій, пригорѣлый запахъ и возстановляется разстворъ азотносеребряной соли.

2) Опредѣленіе сухого остатка, который не долженъ превышать 1,5% и имѣть остраго вкуса. Послѣ накаливанія остатка должна получиться зола щелочной реакціи, вѣсъ которой рѣдко достигаетъ 0,1%. Въ фармакопеѣ ошибочно указанъ вмѣсто вѣса остатка въ 1,5%, вѣсъ золы.

Для испытанія выпариваютъ въ свѣшанной платиновой или фарфоровой чашкѣ, въ водяной банѣ, до суха 100 ccm. уксуса. Если по наружнымъ признакамъ уменьшеніе вѣса остатка прекрашается, то остатокъ вѣшаютъ. Въ большинствѣ случаевъ остатокъ не достигнетъ 1,5%. Если онъ оказывается выше этой цифры, то его высушиваютъ при 100° до постояннаго вѣса. Полученный такимъ образомъ остатокъ не долженъ имѣть жгучаго вкуса, происходящаго отъ примѣсей простаго или турецкаго перца и подобныхъ веществъ. Теперь остатокъ превращается въ золу, для чего употребляютъ въ началѣ небольшое пламя которое мало-по-малу увеличивается, пока не получится въ остаткѣ бѣлая зола. Эту золу смачиваютъ водою и опускаютъ въ воду красную лакмусовую бумагу. Бумага должна получить ярко-синій цвѣтъ. Это испытаніе имѣетъ цѣлью указать на присутствіе въ уксусѣ свободныхъ минеральныхъ кислотъ и, преимущественно, сѣрной кислоты. Если уксусъ хорошъ, то въ остаткѣ получатся значительныя количества уксуснокальціевой и магніевой солей, превращающихся при накаливаніи въ углекислыя соли, а потомъ въ окислы кальція и магнія, дающія щелочную реакцію на мокрую лакмусовую бумагу. При незначительномъ количествѣ въ уксусѣ свободной сѣрной или соляной кислоты въ составъ золы входятъ соли этихъ кислотъ, производящія нейтральную или кислую реакцію.

3) При взбалтываніи съ растворомъ сѣроводорода цвѣтъ не долженъ мѣняться. Смѣшиваютъ равные объемы уксуса и крѣпкаго раствора сѣроводорода въ стклянкѣ изъ бѣлаго стекла, ставятъ стклянку на бѣлую подкладку и смотрятъ, не темнѣетъ ли жидкость. Темное окрашиваніе или осадокъ происходитъ отъ присутствія мѣди или свинца. Затѣмъ кладутъ стклянку на темную подкладку и наблюдаютъ, не образовался ли бѣлый осадокъ сѣрнистаго цинка. Бѣлая муть можетъ зависить отъ сѣры, выдѣляющейся въ скоромъ времени вслѣдствіе разложенія сѣроводорода солями или окисью желѣза, или послѣ продолжительнаго времени—дѣйствіемъ воздуха. Сѣрнистый цинкъ растворается послѣ прибавленія соляной кислоты, сѣра же остается нерастворенною. Если въ испытуемомъ уксусѣ потребовалось бы достовѣрно опредѣлить качественно и количественно присутствующіе тяжелые металлы, то выпариваютъ $^1/_2$—$^1/_1$ литра до небольшаго остатка, и въ немъ производятъ осадокъ сѣроводородомъ. Мѣдь можно очень хорошо опредѣлить по бурому окрашиванію отъ прибавленія раствора желтой кровяной соли, предполагая при этомъ отсутствіе солей окиси желѣза.

4) При взбалтываніи 20 ccm. уксуса съ 0,5 ccm. нормальнаго раствора азотнобаріевой соли и послѣ послѣдовательнаго фильтрованія жидкость не должна болѣе мутнѣть по прибавленіи къ ней азотнобаріевой соли. Изъ этого слѣдуетъ, что въ литрѣ уксуса допускается 0,47 g.

сѣрной кислоты (H_2SO_4), а именно, какъ видно будетъ изъ послѣдующаго, въ видѣ солей сѣрной кислоты.

5) 20 ccm. уксуса съ 1 ccm. $^1/_{10}$—нормальнаго раствора азотносеребряной соли даютъ фильтратъ, который не мутнѣетъ по прибавленіи къ нему капли раствора азотносеребряной соли. Этимъ допускается въ литрѣ уксуса 0,1825 g. хлористаго водорода (HCl).

6) Испытаніе на азотную кислоту посредствомъ желѣзнаго купороса и сѣрной кислоты. При смѣшеніи 4 ccm. уксуса съ 4 ccm. крѣпкой сѣрной кислоты и осторожномъ прибавленіи къ остывшей смѣси крѣпкаго раствора желѣзнаго купороса, не должно образоваться бураго кольца между обѣими жидкостями.—Удобнѣе производить реакцію такъ: растворяютъ въ уксусѣ крупинку купороса и въ 2—3 ccm. этого раствора опускаютъ пипетку съ сѣрною кислотою до дна трубочки, отъ пипетки осторожно отнимаютъ палецъ и медленно выпускаютъ кислоту. Сѣрная кислота поднимаетъ на верхъ болѣе легкій растворъ купороса въ уксусѣ и образуетъ подъ нимъ рѣзко отдѣленный слой. Образовавшееся на мѣстѣ прикосновенія двухъ слоевъ бурое кольцо вызывается присутствіемъ азотной кислоты. Такъ какъ нельзя предполагать, что азотная кислота нарочно налита въ уксусъ, то очевидно фармакопея запрещаетъ употреблять уксусъ, приготовленный съ колодезною водою, содержащею всегда слѣды азотной кислоты.

7) Уксусъ долженъ содержать въ 100 частяхъ 6 частей уксусной кислоты; 10 ccm. должны насыщать 10 ccm. нормальнаго раствора ѣдкаго кали. Отмѣряютъ посредствомъ пипетки 10 ccm. уксуса въ колбочку, прибавляютъ небольшое количество воды и 3—4 капли раствора фенолфталеина и впускаютъ осторожно столько нормальнаго раствора ѣдкаго кали, пока по прибавленіи одной послѣдней капли не получится красный цвѣтъ, не исчезающій въ теченіе 2—3 минутъ. Для этого потребуется 10 ccm. нормальнаго раствора ѣдкаго кали. Такъ какъ 1 ccm. нормальнаго раствора ѣдкаго кали (содержащій=0,056 g. KOH) насыщается ровно 0,06 g. уксусной кислоты, то слѣдовательно требуется, чтобы въ 100 ccm. уксуса находилось 6 g. уксусной кислоты ($C_2H_4O_2$).

Указанныя фармакопеею испытанія совершенно достаточны для характеристики испытуемаго препарата; но кромѣ лѣкарственныхъ цѣлей уксусъ служитъ во многихъ аптекахъ предметомъ бойкой ручной торговли, почему слѣдуетъ обратить вниманіе еще на нѣкоторые способы опредѣленія его доброкачественности.

Мышьякъ можетъ встрѣчаться, если уксусъ приготовленъ изъ древеснаго уксуса или къ спиртному уксусу прибавленъ древесный для крѣпости. Къ 10 ccm. уксуса прибавляютъ столько марганцовокаліевой соли, сколько ея можетъ разложиться въ короткое время, потомъ наливаютъ 5 ccm. этого уксуса и 2 ccm. разведенной сѣрной кислоты въ пробирную трубочку длиною въ 15 ccm. и прибавляютъ крупинку химически чистаго цинка, трубочку слегка закрываютъ прорѣзанною пробкою, въ прорѣзѣ которой укрѣпленъ кусочекъ пергаментной бумаги, смоченной растворомъ азотносеребряной соли или мѣднаго купороса. Окрашиваніе бумажки въ черный цвѣтъ указываетъ на присутствіе мышьяка.

Въ такомъ случаѣ необходимо, разумѣется, болѣе тщательное испытаніе. Къ 100—200 ccm. уксуса прибавляютъ 30—50 ccm. чистой,

не содержащей мышьяка, соляной кислоты и на кончикъ ножа Бертоллетовой соли, выпариваютъ въ водяной банѣ до небольшаго остатка, прибавляя иногда немного воды и испытываютъ въ аппаратѣ Марша.

Салициловая кислота прибавляется къ уксусу иногда какъ консервирующее средство; она узнается тѣмъ, что уксусъ окрашивается въ фіолетовый цвѣтъ по прибавленіи къ нему раствора хлористаго желѣза. Уксусъ, содержащій салициловую кислоту, не долженъ служить для фармацевтическихъ цѣлей.

Дубильная кислота попадаетъ случайно въ уксусъ изъ новыхъ дубовыхъ бочекъ. Растворъ хлористаго желѣза въ такомъ уксусѣ производитъ сѣрофіолетовые окрашиваніе.

Щавелевая кислота, которую также, будто, нашли въ уксусѣ, узнается тѣмъ, что пересыщенный амміакомъ уксусъ даетъ по прибавленіи къ нему хлористаго кальція бѣлый осадокъ, нерастворимый въ уксусной кислотѣ.

Свободныя минеральныя кислоты теперь рѣдко встрѣчаются въ уксусѣ, можетъ быть, въ уксусной эссенціи, приготовленной извѣстнаго рода „фабрикантами“. Уксусъ, выдержавшій испытаніе по фармакопеѣ, не содержитъ ни свободной соляной, ни сѣрной и ни азотной кислотъ. Всетаки сообщаемъ здѣсь слѣдующіе способы испытанія.

Chiappe прибавляетъ къ уксусу немного метил-фіолета [1]) (Methylanilinviolett), который окрашивается минеральными кислотами въ голубой цвѣтъ.

Lunge прибавляетъ къ испытуемому уксусу немного Methyl-orange; въ присутствіи минеральныхъ кислотъ происходитъ красное окрашиваніе.

Свободную соляную кислоту опредѣляютъ, перегоняя уксусъ и испытывая перегонъ на хлоръ азотносеребряною солью.

Свободная сѣрная кислота. Runge помѣщаетъ нѣсколько капель уксуса въ фарфоровую чашку, прибавляетъ немного сахара и вставляетъ чашку въ водяную баню. Уксусъ испаряется и оставляетъ темнобурое или черное пятно, при присутствіи въ немъ сѣрной кислоты, потому что послѣдняя обугливаетъ сахаръ.

Но слѣдуетъ принять къ свѣдѣнію, что небольшія количества свободной сѣрной кислоты могутъ попасть въ уксусъ вслѣдствіе окуриванія бочекъ сѣрою.

Уксусъ иногда предписывается для приготовленія сатурацій; въ такомъ случаѣ слѣдуетъ убѣдиться, имѣетъ ли онъ вообще и именно какой цвѣтъ, послѣ насыщенія и назначить въ этомъ отношеніи для себя норму. Въ противномъ же случаѣ можетъ происходить то, что больной одинъ разъ получаетъ безцвѣтную, другой разъ желтоватую микстуру.

Опредѣленіе свободныхъ минеральныхъ кислотъ по Hilger'y.

Если въ уксусѣ доказано помощью метил-фіолета присутствіе свободной сѣрной или соляной кислотъ, то производятъ количественное ихъ опредѣленіе по Hilger'y (Archiv f. Hygiene 1888. 448) слѣдующимъ образомъ: 20 ccm. уксуса тщательно нейтрализуются нормальнымъ растворомъ ѣдкаго кали при помощи чувствительной лакмусовой

[1]) Употребляютъ растворъ 0,1 Methylviolett (B 2 Nr. 56 Bayer и C°) въ 1000,0 воды.

бумаги. Потомъ выпариваютъ нейтральную жидкость до $^1/_{10}$ части, прибавляютъ нѣсколько капель раствора метил-фіолета, разбавляютъ водою до 3—4 ccm. и титруютъ горячій растворъ нормальною сѣрною кислотою до перемѣны цвѣта, наступающей очень рѣзко. Израсходованная нормальная кислота вычитывается изъ количества израсходованной нормальной щелочи и изъ остатка щелочи вычитываютъ количество присутствующихъ минеральныхъ кислотъ. Примѣръ: 20 ccm. уксуса требовали для нейтрализаціи 15,3 ccm. нормальной щелочи. Количество израсходованной нормальной сѣрной кислоты въ концентрированной жидкости до появленія голубаго цвѣта = 13,3 ccm., разница = 2 ccm.; слѣдовательно 20 ccm. содержатъ уксуса 0,1 H_2SO_4, требующаго для нейтрализаціи 2,04 ccm. нормальной щелочи. Менѣе 0,05% H_2SO_4 трудно опредѣлить съ точностью.

Уксусные угри въ уксусѣ. Уже на 12 стр. было сказано, что въ уксусѣ нерѣдко встрѣчаются животныя, извѣстныя подъ названіемъ уксусныхъ угрей. При тщательномъ разсматриваніи они видимы даже невооруженнымъ глазомъ. Если они въ небольшомъ количествѣ, то ихъ очень трудно найти подъ микроскопомъ, легче еще въ висящихъ капляхъ или въ углубленіи объективнаго стеклышка или, если уксусъ профильтруютъ до небольшаго остатка, который и изслѣдуютъ. Уксусные угри не считаются особенно вредными, но все таки они не должны находиться въ хорошемъ уксусѣ. Если же ихъ развелось слишкомъ много, то ихъ уничтожаютъ нагрѣваніемъ уксуса до 60° ц. Про вредъ или безвредность ихъ см. D. Med. Ztg. 1890. № 3.

Рис. 6. Уксусомѣръ Отто.

Опредѣленіе количества уксусной кислоты въ уксусѣ нельзя произвести опредѣленіемъ уд. вѣса уксуса, колеблющагося между 1,008 и 1,015, потому что уксусъ не представляетъ только простой растворъ уксусной кислоты въ водѣ, но кромѣ того содержитъ различныя количества экстрактивныхъ и минеральныхъ веществъ. Поэтому фармакопея вполнѣ раціонально требуетъ опредѣлять количество уксусной кислоты посредствомъ титрованія. На уксусныхъ заводахъ употребляютъ для той же цѣли „уксусомѣръ“ Otto, показывающій крѣпость уксуса съ точностью до 0,2%.

Уксусомѣръ Отто состоитъ изъ стекляннаго цилиндра, длиной 36 cm. и шириной 2,0 cm. съ двумя различными дѣленіями, имѣющаго сходство съ реактивной трубочкой. До черты (a) вмѣщается 1 ccm. воды, между (a) и (b) 10 ccm. воды. Между каждыми двумя нумерованными черточками вмѣщаются 2,08 ccm. воды, соотвѣтствующіе объему 2,07 g. амміачнаго раствора съ 1,369% амміака. Каждые 2,07 g. этой амміачной жидкости соотвѣтствуютъ 0,1 g. гидрата уксусной кислоты. Употребленіе такого уксусомѣра состоитъ въ слѣдующемъ: До черточки (a) наливаютъ лакмусовую настойку, пространство между (a) и (b) наполняютъ уксусомъ, смѣшиваютъ и прибавляютъ столько амміачной жидкости, при осторожномъ взбалтываніи, пока не появится ярко-синій лакмусовый цвѣтъ. Уровень столбика жидкости указываетъ на число процентовъ уксусной кислоты. Если жидкость достигаетъ черточки 6, то уксусъ содержитъ 6% уксусной кислоты.

въ срединѣ между 5 и 6 онъ содержитъ 5,5%. Пробная амміачная жидкость приготовляется изъ
13,6 g. амміачнаго раствора уд. в. 0,959 (при 17,5° ц.) и 86,4 g. воды
14,0 „ „ „ „ „ 0,960 „ 17,5° „ „ 86,0 „ „

Разные сорта уксуса. Пивные уксусы имѣютъ большею частію темно-желтый цвѣтъ и даютъ послѣ выпариванія экстрактъ довольно горькаго вкуса (отъ примѣсей хмѣля). Сухой остатокъ послѣ выпариванія часто превышаетъ 2%.

Фруктовые уксусы даютъ относительно большія количества сухаго остатка (больше 2%) и много золы (больше 0,03%). Сухой остатокъ, растворенный въ водѣ, даетъ съ свинцовымъ уксусомъ желтоватый, не совсѣмъ бѣлый осадокъ.

Солодковый уксусъ легко возстановляетъ щелочный растворъ мѣди и содержитъ фосфорноизвестковую соль, осаждающуюся амміакомъ, и декстринъ, осаждающійся спиртомъ. Послѣ выпариванія самое меньшее количество экстракта (около 0,4%) даетъ спиртный уксусъ, приготовленный ускореннымъ способомъ.

Паточный, солодковый и пивной уксусы послѣ выпариванія до $^1/_{10}$ ихъ объема и смѣшиванія съ 10 объемами спирта, даютъ осадокъ декстрина.

Виноградный уксусъ содержитъ винный камень. Сахаристыя жидкости подвергаютъ винному броженію, прибавляя къ нимъ винный камень и дрожжи и получаютъ такимъ образомъ искусственный виноградный уксусъ. Приготовленный изъ краснаго вина, онъ имѣетъ красный цвѣтъ; фильтрованіемъ черезъ костяной уголь или нагрѣваніемъ со снятымъ молокомъ такой уксусъ обезцвѣчивается. Просушенный сухой остатокъ настоящаго винограднаго уксуса не превышаетъ 1,5%. Но нѣтъ химическаго способа для доказательства подлинности винограднаго уксуса. (Pharm. Ztg. 1889. 14).

Сохраненіе. Торговецъ держитъ уксусъ въ бочкахъ, фармацевтъ—въ закрытыхъ стеклянныхъ сосудахъ и въ стклянкахъ. Въ нихъ онъ долго не портится, если содержитъ небольшое количество нераложившагося спирта, который окисляется кислородомъ воздуха. Если не имѣется этого незначительнаго количества спирта, то процессъ окисленія простирается на уксусную кислоту, уксусъ мутнѣетъ вслѣдствіе присутствія экстрактивныхъ веществъ, слѣдовъ винной кислоты, молочной кислоты и т. д. и дѣлается слабѣе. Оффицинальный спиртный уксусъ всегда содержитъ спиртъ, и вслѣдствіе этого менѣе подвергается описанному разложенію. Въ стеклянныхъ сосудахъ его слѣдуетъ предохранять отъ дѣйствія солнечныхъ лучей, способствующихъ развитію уксусныхъ угрей. Въ 6%—уксусѣ развитіе этихъ существъ очень затрудняется, поэтому они встрѣчаются рѣдко въ оффицинальномъ уксусѣ.

Свѣже-приготовленный уксусъ имѣетъ острый, рѣзкій запахъ. Послѣ нѣкотораго времени начинается въ уксусѣ образованіе уксуснаго эѳира, вслѣдствіе чего запахъ и вкусъ измѣняются къ лучшему. Для ручной продажи можно прибавлять на каждый литръ уксуса 3—5 капель уксуснаго эѳира.

Дѣйствіе и примѣненіе. Наружно употребляется въ видѣ компрессовъ при головной боли, мигрени, сопровождаемой краснотой лица, при ушибахъ суставовъ и кожи при кровоподтекахъ; въ видѣ обмываній—при сильномъ потѣ и при застарѣлыхъ вонючихъ язвахъ. Вслѣдствіе кровосвертывающаго свойства уксусъ—любимое

народное кровоостанавливающее, но помогаетъ только при капиллярномъ кровотеченіи напр.: посовомъ, послѣ вырваннаго зуба. Къ клистирамъ прибавляютъ по 2 — 4 ложки, чтобы вызвать энергичную перистальтику, слѣдовательно и опорожненіе кишки, или чтобы удалить глистъ. Полосканія съ уксусомъ были раньше въ большомъ ходу при хроническихъ катаррахъ зѣва, при цынгѣ, но теперь за имѣніемъ болѣе дѣйствительныхъ средствъ оставлены. По той же причинѣ врачи его очень рѣдко прописываютъ в н у т р ь. Совсѣмъ призрачно мнѣніе, что уксусъ принятый внутрь понижаетъ пульсъ и температуру, останавливаетъ кровь и сердцебіеніе. Питье изъ уксуса и сахарной воды холодитъ и утоляетъ жажду. Продолжительное употребленіе уксуса разстраиваетъ пищевареніе, вызываетъ исхуданіе, блѣдность лица, вялость. Тѣ же явленія и кромѣ того хроническій бронхитъ и кровянистая мокрота развиваются при продолжительномъ вдыханіи уксусныхъ паровъ на заводахъ, что породило ошибочную мысль, будто уксусомъ вызывается туберкулезъ легкихъ. При отравленіи щелочами уксусъ служитъ незамѣнимымъ противоядіемъ. Даютъ его пить до тѣхъ поръ, пока извергаемая рвотой масса не получитъ кислой реакціи. Уксусъ задерживаетъ развитіе гніенія и нѣкоторыхъ микро-организмовъ даже при 0,5% содержаніе чистой кислоты. Въ фармаціи уксусъ идетъ почти исключительно на изготовленіе сатурацій и нѣкоторыхъ экстрактовъ. Для приготовленія „медицинскихъ уксусовъ“ фармакопея предписываетъ 5%—уксусную кислоту.

*3. Acetum aromaticum.

Ароматный уксусъ. Aromatischer Essig. Vinaigre aromatique ou antiseptique. Aromatic vinegar. Antiseptic vinegar.

Rp.	Olei Bergamottae	2
	Olei Citri	2
	Olei Thymi singulorum partes duas	2
	Olei Aurantii Florum	1
	Olei Lavandulae singulorum partem unam	1
	Aetheris acetici partes viginti	20
	Spiritus Vini rectificatissimi 90% partes centum nonaginta duas	192
	Tincturae Caryophyllorum	96
	Tincturae Cinnamomi singulorum partes nonaginta sex	96
	Acidi acetici 30% partes trecentas octoginta quatuor	384
	Aquae destillatae partes mille septingentas viginti octo	1728

Эѳирныя масла растворяются въ уксусномъ эѳирѣ, спиртѣ и настойкахъ гвоздики и корицы; потомъ прибавляются 30%-ная уксусная кислота и перегнанная вода, жидкость сильно взбалтывается, оставляется на сутки въ покоѣ и процѣживается сквозь пропускную бумагу.

Для избѣжанія образованія мутности, на каждые 500 граммовъ готоваго ароматнаго уксуса прибавляется около 25 граммъ 90%—спирта.

Ароматный уксусъ прозраченъ, желтъ, пріятнаго запаха. При смѣшеніи съ водою не мутится. Содержитъ 0,31% эѳирныхъ маслъ.

Сохраняется въ хорошо закупоренной стклянкѣ.

По этому рецепту получается мутная жидкость, которую можно сдѣлать прозрачною только послѣ многократнаго фильтрованія. Въ приготовленномъ по старой фармакопеѣ уксусѣ, безъ прибавленія спирта къ готовому, профильтрованному препарату, образовывались постоянно осадки и требовалась частая фильтрація. Производящее мутность, постоянно выдѣляющееся вещество принадлежитъ къ флобафенамъ (красящимъ веществамъ коры); оно выдѣляется преимущественно изъ настойки корицы при прикосновеніи послѣдней съ эѳирными маслами, сильно поглощающими кислородъ. Въ кислотахъ эти флобафены нерастворимы, но очень легко растворяются въ щелочныхъ жидкостяхъ и спиртѣ. По послѣдней германской фармакопеѣ ароматный уксусъ приготовляется безъ настоекъ растворѐніемъ однихъ эѳирныхъ маслъ въ уксусной кислотѣ и спиртѣ: коричнаго, можжевеловаго, лаванднаго, мятнаго, розмариннаго масла по 1 ч., лимоннаго и гвоздичнаго масла по 2 ч., 90% спирта—450 ч., уксусной кислоты 30%—650 ч., воды 1900 ч. Мутная жидкость настаивается въ теченіе 8 сутокъ въ прохладномъ мѣстѣ при частомъ взбалтываніи, потомъ фильтруется. Если брать воду теплую, 70—80°, то по Dieterich'у жидкость легче дѣлается прозрачною и получаетъ болѣе пріятный запахъ.

Примѣненіе. Ароматный уксусъ употребляется для обмыванія рукъ и лица, а также для растиранія тѣла при простудѣ и нѣкоторыхъ болѣзняхъ съ повышенной температурой. Столь прославлявшіяся раньше обеззараживающія свойства его болѣе чѣмъ сомнительны, но для дезодорированія онъ еще теперь употребляется съ большимъ успѣхомъ. Именно поливаютъ имъ раскаленныя камни, кирпичи, утюги и подобные предметы и быстро превращая его такимъ образомъ въ паръ, заглушаютъ зловоніе въ комнатахъ.

Уксусомъ четырехъ разбойниковъ (vinaigre de quatre voleurs) онъ называется со времени бывшей когда то страшной чумы въ Марселѣ, во время которой, какъ гласитъ преданіе, четверо бандитовъ, грабившіе безнаказанно покинутыхъ всѣми больныхъ и мертвыхъ, предохраняли себя отъ чумнаго зараженія этимъ средствомъ. Вмѣсто ароматнаго уксуса отпускаютъ въ ручной продажѣ въ нѣкоторыхъ мѣстностяхъ подъ упомянутымъ названіемъ обыкновенную уксусную кислоту, подкрашенную кошенильною настойкою. — Около двухъ столѣтій тому назадъ различали Acetum bezoardicum и Acetum prophylacticum. Первый содержалъ еще составныя части теріака. Во время 30-ти-лѣтней войны шведы примѣняли его будто съ успѣхомъ противъ чумы, отчего онъ и прославился и вошелъ повсюду въ употребленіе, какъ предохранительное средство отъ зараженія.

Составныя части древеснаго уксуса. При сухой перегонкѣ горючихъ матеріаловъ получается цѣлый рядъ летучихъ веществъ, которыя раздѣляютъ согласно ихъ физическимъ свойствамъ на газообразныя, жидкія и дегтеобразныя. Въ видѣ нелетучаго остатка получается уголь вмѣстѣ съ находящимися въ немъ неорганическими солями (золою). Продукты возгонки каменнаго угля въ сущности не отличаются отъ продуктовъ, получаемыхъ при возгонкѣ дерева. Но разница всетаки заключается въ томъ, что при возгонкѣ каменнаго угля сокращается до минимума число членовъ метановаго ряда, богатыхъ водородомъ и кислородомъ, между тѣмъ, какъ при возгонкѣ дерева число ихъ значительно увеличивается.—При возгонкѣ дерева выдѣляются сперва несгущающіеся при обыкновенной температурѣ газы (выше упомянутые газообразные продукты); далѣе получается въ возгонкѣ кислая водянистая жидкость, такъ наз. древесный уксусъ, наконецъ перегоняется деготь (древесный деготь), и въ остаткѣ получается уголь съ золою. Слѣдующая таблица даетъ обзоръ болѣе важныхъ продуктовъ сухой перегонки дерева.

I. Газообразныя продукты. (Свѣтильный и топильный газъ).

Водородъ H_2	Окись углерода CO
Метанъ CH_4	Углекислота CO_2
Этиленъ C_2H_4	*Бензолъ C_6H_6
Ацетиленъ C_2H_2	*Толуолъ C_7H_8
Пропиленъ C_3H_6	*Ксилолъ C_8H_{10}
Бутиленъ C_4H_8	*Нафталинъ $C_{10}H_8$.

II. Жидкіе продукты. (Древесный уксусъ).

Вода H_2O	Метиловый спиртъ CH_4O
Муравьиная кислота CH_2O_2	Уксусный метилъ $C_2H_3O_2CH_3$
Уксусная кислота $C_2H_4O_2$	Аллиловый спиртъ C_3H_6O
Пропіоновая кислота $C_3H_6O_2$	Ацетонъ C_3H_6O
Масляничная кислота $C_4H_8O_2$	Фурфуролъ $C_5H_4O_2$
Валеріановая кислота $C_5H_{10}O_2$	Амміачныя соли
Капроновая кислота $C_6H_{12}O_2$	Органическія основанія
Кротоновая кислота $C_4H_6O_2$	Фенолы
Ангеликовая кислота $C_5H_8O_2$	дегтеобразныя вещества.

III. Дегтеобразные продукты. (Древесный деготь).

Бензолъ C_6H_6	Карболовая кислота C_6H_6O
Толуолъ C_7H_8	Крезолы C_7H_8O
Ксилолъ C_8H_{10}	Ксиленолы $C_8H_{10}O$
Стиролъ C_8H_8	Пирокатехинъ $C_6H_6O_2$
Нафталинъ $C_{10}H_8$	Гуаяколъ $C_7H_8O_2$
Ретенъ $C_{18}H_{18}$	Креозолъ $C_8H_{10}O_2$
Парафины $C_{20}H_{42}$—$C_{22}H_{46}$	Смолы.

IV. Древесный уголь.

Углеродъ (85%), влага 12%, зола 3%.

На практикѣ раздѣленіе не можетъ быть, разумѣется, такъ полно, какъ въ теоріи. Въ I группѣ найдутся всегда составныя части II и III группъ, и наоборотъ.

*) Эти, въ свободномъ видѣ жидкія и твердыя вещества присутствуютъ только въ незначительномъ количествѣ.

Газообразные продукты примѣняются при освѣщеніи и отопленіи. Для отопленія древесный газъ можетъ быть примѣняемъ непосредственно, но для освѣщенія онъ не годится, вслѣдствіе своей слабо освѣщающей силы. Но эта освѣщающая сила превышаетъ въ значительномъ размѣрѣ даже силу каменноугольнаго газа, если газъ перекаливаютъ. Въ такомъ случаѣ образуются такъ назыв. тяжелые углеводороды, отъ которыхъ зависитъ освѣщающая сила газа.

Древесный уксусъ содержитъ кромѣ воды, какъ существенныя составныя части: уксусную кислоту (6—9%), метиловый спиртъ (6—10%) и ацетонъ. Рядомъ съ этими находятся еще дегтеобразныя вещества, которыя отчасти выдѣляются, отчасти остаются въ растворѣ. Древесный уксусъ перерабатывается большею частью на уксусную кислоту и метиловый спиртъ.

Древесный деготь имѣетъ различный химическій составъ, смотря по роду дерева, изъ котораго онъ добывается, и по веденію процесса перегонки. Отъ каменноугольнаго дегтя онъ отличается отсутствіемъ свойственныхъ послѣднему основаній (анилиновыхъ и хиноліновыхъ). Древесный деготь имѣетъ техническое примѣненіе; деготь буковаго дерева употребляется преимущественно для приготовленія креозота и гваякола.

Уголь имѣетъ исключительно техническое примѣненіе (для отопленія, производства пороха и т. д.).

Добываніе. Обугливаніе дерева производится двумя различными способами.

1. Обугливаніе въ кострахъ. Этотъ способъ имѣетъ главною цѣлью добываніе угля; древесный уксусъ и деготь получаются какъ побочные продукты. Дрова складываются въ кучу и покрываются слоемъ земли, въ которомъ дѣлаются въ разныхъ мѣстахъ отверстія, снова закрываемыя въ случаѣ надобности, чѣмъ регулируется доступъ воздуха и достигается неполное сгораніе дровъ. Сгущающіеся продукты горѣнія (древесный уксусъ и деготь) собираются въ канавахъ, прорытыхъ у основанія костра. Этотъ способъ даетъ самый лучшій уголь, но изъ летучихъ побочныхъ продуктовъ много пропадаетъ. Хотя и старались устранить послѣднее неудобство устройствомъ такъ назыв. костровыхъ печей, но и этимъ не достигается то высокое качество угля, которымъ обладаетъ продуктъ, получаемый изъ костровъ.

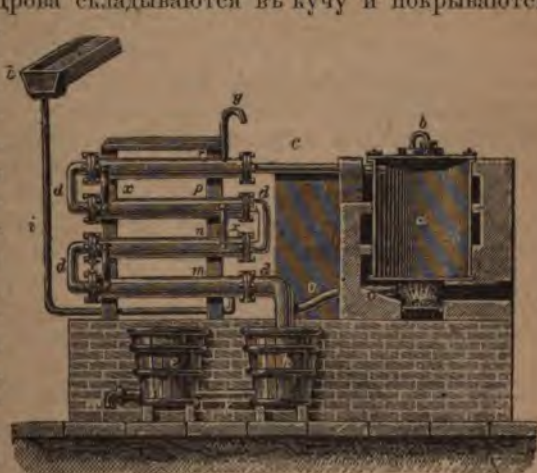


Рис. 7.

2. Обугливаніе въ ретортахъ примѣняется, если желаютъ добывать преимущественно летучіе продукты. Получаемый при этомъ уголь гораздо плотнѣе и значительно ниже по качеству, чѣмъ первый.

Реторты устраиваются или горизонтальныя, въ родѣ употребляемыхъ на газовыхъ заводахъ или строютъ стоячіе цилиндры изъ кровельнаго желѣза. Послѣдніе изображены на рис. 7. Со стоячей реторты (a) снимается крышка (b), реторта наполняется дровами, закрывается снова и нагрѣвается. Летучіе продукты выходятъ по трубѣ (c) въ холодильный приборъ (d), (m), (n), (x), (p), (r), (g), который снабжается холодною водою изъ резервуара (h) по трубѣ (i). Несгущаемые газообразные продукты (CO, CH_4 и т. п.) проходятъ черезъ трубу (o) въ топку, между тѣмъ какъ жидкія части стекаютъ въ пріемники, (h) и (e), соединенные между собою трубою (k), и выпускаются черезъ кранъ (r). Количество перегона зависитъ отъ рода нагрѣванія. При достаточно медленномъ нагрѣваніи получается больше газообразныхъ продуктовъ, при быстромъ накаливаніи больше жидкихъ. Равнымъ же образомъ имѣетъ значеніе на количество родъ обрабатываемаго дерева, причемъ

	угля	дегтя	древеснаго уксуса.
Сосновое дерево, сухое, даетъ	21%	12%	42%
Березовое и буковое дерево, сухое	24%	9%	44%

Обработка древеснаго уксуса. Древесный уксусъ обыкновенно обрабатывается для добыванія метиловаго спирта, ацетона, преимущественно уксусной кислоты или уксусныхъ солей. Сперва его подвергаютъ перегонкѣ, причемъ первые переходящіе 10% поступаютъ въ торговлю какъ простой древесный спиртъ. Переходящіе затѣмъ 80% перерабатываются въ уксусную кислоту. Уксуснокислую жидкость насыщаютъ известью и прибавляютъ къ полученной уксуснокальціевой соли сѣрнонатріевую соль, причемъ образуются нерастворимый гипсъ и растворимая уксуснонатріевая соль:

1) $Ca(OH)_2 + 2\,CH_3COOH = 2\,H_2O + (CH_3COO)_2Ca.$

2) $(CH_3COO)_2Ca + Na_2SO_4 = CaSO_4 + 2\,CH_3COONa.$

или уксуснокислый перегонъ насыщаютъ прямо содою и получаютъ такимъ образомъ непосредственно уксуснонатріевую соль. Растворъ уксуснонатріевой соли выпаривается до уд. в. 1,35, послѣ чего получаются кристаллы послѣдней. Вслѣдствіе примѣшанныхъ къ соли частей дегтя она имѣетъ бурый или бурокрасный цвѣтъ и носитъ въ торговлѣ названіе древеснаго порошка. Этотъ древесный порошокъ представляетъ собою самый важный матеріалъ для добыванія главнаго количества уксусной кислоты, поступающей въ употребленіе. Чтобы очистить отъ дегтярныхъ примѣсей, его нагрѣваютъ на желѣзныхъ сковородахъ осторожно до плавленія и держатъ нѣкоторое время при 260°, при чемъ дегтярныя примѣси отчасти улетучиваются, отчасти сгораютъ въ углекислоту. Операція эта считается оконченною, если проба даетъ съ водою безцвѣтный растворъ. Нагрѣваніе производится осторожно, особенно не слѣдуетъ превышать температуру 260°, потому что въ такомъ случаѣ образуется ацетонъ, что причиняетъ убытокъ, и пары, выдѣляющіеся при сильнѣйшемъ нагрѣваніи, могутъ загорѣться и произвести взрывъ. Очищенная такимъ образомъ уксуснонатріевая соль потомъ перегоняется съ сѣрною кислотою и даетъ уксусную кислоту такой чистоты, что въ разбавленномъ видѣ она можетъ употребляться какъ столовый уксусъ.

Относительно небольшія количества простого древеснаго уксуса поступаютъ въ продажу въ необработанномъ (сыромъ) видѣ, и служатъ

для приготовленія копченыхъ колбасъ и ветчины. Такой сырой, необработанный уксусъ мы имѣемъ въ Acetum pyrolignosum crudum. — Кромѣ этого простого уксуса въ фармакопею помѣщено еще Acetum pyrolignosum rectificatum. Этотъ препаратъ получается при перегонкѣ простого уксуса изъ стеклянныхъ ретортъ, при чемъ собираются 80—90% . Но такъ какъ простой древесный уксусъ представляетъ собою смѣсь веществъ, улетучивающихся при различныхъ температурахъ, то слѣдуетъ полученные при перегонкѣ различныя порціи смѣшать и смѣсь эту употреблять какъ очищенный древесный уксусъ. При перегонкѣ остается часть менѣе легко перегоняющихся дегтярныхъ соединеній въ ретортѣ, но въ то же время перегонъ содержитъ меньшее количество уксусной кислоты, чѣмъ находилось въ простомъ уксусѣ, потому что только одна часть ея переходитъ вмѣстѣ съ водяными парами, другая же часть остается въ ретортѣ. Принимая въ расчетъ это обстоятельство, фармакопея требуетъ для простого древеснаго уксуса содержимость не менѣе 6% уксусной кислоты, а для очищеннаго древеснаго уксуса только 4,5%.

Свойства. а) Простой древесный уксусъ образуетъ темно-бурую, прозрачную жидкость, дегтярнаго и въ то же время уксуснаго запаха, горьковатаго и кислаго вкуса, изъ которой со временемъ выдѣляются дегтеобразныя вещества, пристающія частью къ стѣнкамъ, частью ко дну стекляннаго сосуда.

b) Очищенный древесный уксусъ образуетъ прозрачную, безцвѣтную или желтоватую жидкость, также уксуснаго и дегтярнаго запаха, кислаго и горьковатаго вкуса. Хотя съ теченіемъ времени не наблюдается выдѣленія дегтярныхъ массъ, но за то можетъ происходить окрашиваніе вначалѣ безцвѣтной жидкости. Хотя и фармакопея допускаетъ къ употребленію пожелтѣвшій древесный уксусъ, но тѣмъ не менѣе иногда требуется имѣть въ запасѣ безцвѣтный препаратъ. Для полученія послѣдняго нѣтъ расчета, потемнѣвшую жидкость очищать новою перегонкою; въ такомъ случаѣ предпочитается перегонка свѣжаго количества простого древеснаго уксуса. Испортившійся очищенный уксусъ прибавляютъ къ запасу простого.

Испытаніе. а) Простого древеснаго уксуса 1) Для опредѣленія предписанной крѣпости отмѣряютъ 10 сем. древеснаго уксуса посредствомъ пипетки въ колбочку, прибавляютъ 10 сем. нормальнаго раствора ѣдкаго кали и наблюдаютъ реакцію на красную и синюю лакмусовыя бумажки. Красная лакмусовая бумага не должна превращаться въ синюю, т. е. простой древесный уксусъ не долженъ содержать менѣе 6% уксусной кислоты. Титрованіе посредствомъ индикатора, напр. фенолфталеина, не возможно вслѣдствіе темнаго цвѣта испытуемаго уксуса.

2) Около 50 сем. уксуса смѣшиваютъ съ 50 сем. воды, фильтруютъ въ случаѣ образованія мутности, вливаютъ по 10 сем. фильтрата въ двѣ реактивныя трубочки и медленно прибавляютъ въ одну трубочку немного раствора азотнобаріевой, въ другую азотносеребряной соли. Оба реактива должны произвести лишь муть. Значитъ, фармакопея допускаетъ незначительныя количества сѣрной и соляной кислотъ или ихъ солей. За реакціею съ азотносеребряною солью должно слѣдить внимательно, такъ какъ послѣ непродолжительнаго времени (при нагрѣваніи быстро) происходитъ возстановленіе серебра.

3) Далѣе смѣшиваютъ 10 cem. уксуса съ 10 cem. крѣпкой сѣроводородной воды, при чемъ не должно происходить никакой перемѣны. Черный осадокъ указалъ бы на свинецъ или мѣдь, бѣлый на цинкъ. Въ присутствіи солей окиси желѣза происходило бы выдѣленіе сѣры. Выдѣленіе этой послѣдней, происходящее по истеченіи извѣстнаго времени, могло бы имѣть причиною дѣйствіе воздушнаго кислорода на сѣроводородъ.

Въ простомъ древесномъ уксусѣ осаждаются, при храненіи его, смолистыя вещества, также при выпариваніи въ водяной банѣ получаются въ остаткѣ 5—10% жидкой смолы; удѣльный вѣсъ уксуса колеблется между 1,020—1,035.

b) Очищеннаго древеснаго уксуса. 1) Испытаніе на сѣрную кислоту, хлоръ и металлы производится такъ же, какъ и въ простомъ древесномъ уксусѣ, но только въ неразбавленномъ препаратъ.

2) 10 cem. очищеннаго древеснаго уксуса разбавляютъ 50 cem. воды и послѣ прибавленія къ нему 3—4 капель раствора фенолфталеина титруютъ нормальнымъ растворомъ ѣдкаго кали. Для полученія не исчезающаго краснаго окрашиванія должно употребляться не менѣе 7,5 cem. ѣдкаго кали, т. е. очищенный древесный уксусъ долженъ содержать не менѣе 4,5% уксусной кислоты.

3) 10 cem. очищеннаго древеснаго уксуса смѣшиваютъ съ 100 cem. раствора марганцовокаліевой соли (1 : 1000). Должно происходить тотчасъ-же обезцвѣчиваніе. Это испытаніе имѣетъ цѣлью опредѣлить искусственныя смѣси обыкновеннаго уксуса съ веществами, имѣющими запахъ, подобный древесному уксусу. Возстановленіе марганцовокаліевой соли считается доказательствомъ, что препаратъ не поддѣльный, а настоящій, содержащій значительныя количества возстановляющихъ веществъ. Разумѣется, что это испытаніе не можетъ служить безусловнымъ доказательствомъ неподдѣльности.

Сохраненіе. Простой древесный уксусъ сохраняется обыкновенно въ стеклянныхъ или глиняныхъ бутылкахъ или баллонахъ въ прохладномъ, тѣнистомъ мѣстѣ. Очищенный древесный уксусъ предохраняется отъ дѣйствія свѣта и воздуха, отъ которыхъ онъ легко буреѣтъ, какъ уже было сказано. Лучше всего наполнять имъ стклянки изъ темнаго стекла до горлышка, закрыть пробкою такъ, чтобы въ стклянкѣ не остался воздухъ и помѣстить въ подвалѣ въ прохладномъ и темномъ мѣстѣ. Этимъ хотя и не устраняется вполнѣ потемнѣніе, но по крайней мѣрѣ задерживается на нѣкоторое время.

Дѣйствіе и примѣненіе. Благодаря присутствію фенолевъ (креозота) и древеснаго спирта неочищенный древесный уксусъ сильно задерживаетъ развитіе микроорганизмовъ и гніенія, по этому его употребляютъ для дезинфекціи, для дезинфицирующихъ окуриваній, для перевязки и промывки атоническихъ вонючихъ ранъ, пролежней, отмороженныхъ членовъ и др. Онъ обладаетъ свойствомъ слегка прижигать слизистыя оболочки и уменьшать ихъ секреторную способность. Вотъ почему его съ 2—5 частями воды такъ хвалятъ нѣкоторые гинекологи при обильныхъ гнойныхъ бѣляхъ для промыванія влагалища. Въ техникѣ примѣняется при копченіи мяса и изготовленіи консервовъ. Вслѣдствіе ядовитости внутрь не дается. Очищенный древесный уксусъ менѣе ядовитъ, но за то и гораздо слабѣе дезинфицируетъ, употребляется въ полосканіяхъ для рта и зѣва. Внутрь—по 0,5—1,5 при рвотѣ и другихъ разстройствахъ пищеварительнаго канала. Если врачъ пропишетъ Acetum pyrolignosum, то, по всей вѣроятности, онъ подразумѣваетъ не очищенный. Для внутренняго же потребленія всегда слѣдуетъ отпускать только очищенный препаратъ.

8. Acetum Scillae.

Уксусъ морскаго лука. Meerzwiebelessig. Vinaigre scillitique. Vinegar of squill.

Rp. Bulbi Scillae siccati contusi partes quinque... 5
Spiritus Vini rectificatissimi 90% partes quinque 5
Acidi acetici 30% partes novem 9
Aquae destillatae partes triginta sex 36

Крупный порошокъ морскаго лука настаивается на смѣси спирта, уксусной кислоты и воды въ продолженіе 3-хъ сутокъ, при обыкновенной температурѣ и частомъ взбалтываніи. Потомъ жидкость сливается, въ нее же слабо выжимается остатокъ и, по истеченіи сутокъ, жидкость процѣживается сквозь пропускную бумагу.

Уксусъ морскаго лука прозраченъ, желтоватаго цвѣта, кисло-горькаго вкуса. Содержитъ 5,1% уксусной кислоты.

Исторія. Во времена Христа былъ уже въ употребленіи уксусъ морскаго лука, такъ какъ Плиній (старшій; 25 лѣтъ по Р. Х.) упоминаетъ въ своихъ сочиненіяхъ въ числѣ 28 различныхъ травяныхъ уксусовъ также и Acetum Scillae (lib XXIV).

Приготовленіе. Уксусъ, приготовленный по этому рецепту, не отличается отъ уксуса предпослѣдней фармакопеи.—Продажный морской лукъ всегда содержитъ на сухомъ воздухѣ 6—10% влаги. Для приготовленія уксуса морскаго лука должной крѣпости требуется предварительное просушиваніе въ сушильномъ шкафу и взвѣшиваніе сушенаго лука. Настаиваніе при обыкновенной температурѣ достаточно для полнаго извлеченія матеріала. При настаиваніи въ тепломъ мѣстѣ (digestio) уксусъ растворилъ бы такое количество слизистыхъ веществъ, что фильтрація сдѣлалась бы очень затруднительной. Жидкость сливается съ осадка безъ выжиманія, потому что при послѣднемъ попадаетъ въ жидкость такое количество слизистыхъ веществъ, что фильтрація становится возможной только послѣ продолжительнаго отстаиванія. Незначительное количество прибавленнаго спирта препятствуетъ порчѣ препарата. Уксусъ морскаго лука, приготовленный безъ спирта образуетъ со временемъ бѣловатый осадокъ изъ солей кальція и слизистыхъ веществъ. Сильно разбавленная уксусная кислота въ препаратѣ въ теченіе времени разлагается окисленіемъ, уксусъ дѣлается слабѣе и теряетъ способность держать растворенными соли кальція, извлеченныя имъ изъ морскаго лука при бо́льшей крѣпости. Этотъ процессъ окисленія частью вызывается, частью поддерживается слизистыми и сахаристыми составными частями морскаго лука; прибавленіемъ къ препарату небольшого количества спирта все это устраняется. Что для приготовленія обязательно брать перегнанную воду, излишне говорить, потому что колодезная вода увеличивала бы количество известковыхъ соединеній въ уксусѣ, способствуя этимъ выдѣленію осадковъ впослѣдствіи.

Испытаніе. Въ приготовленномъ lege artis уксусѣ морскаго лука

опредѣляется содержимость уксусной кислоты. 10 g. уксуса отвѣшиваютъ въ колбочку, прибавляютъ немного воды и 2—3 капли раствора фенолфталеина и титруютъ нормальнымъ растворомъ ѣдкаго кали до появленія краснаго окрашиванія, болѣе не исчезающаго. Раствора ѣдкаго кали должно израсходоваться до нейтрализаціи 8,5 ccm., что соотвѣтствуетъ 5,1% уксусной кислоты. Германская фармакопея допускаетъ колебаніе въ крѣпости отъ 4,98—5,1%, потому что при приготовленіи препарата невозможно избѣгнуть незначительнаго испаренія уксуса, кромѣ того и морской лукъ содержитъ небольшія количества растворимыхъ кислотъ. На послѣднее обстоятельство наша фармакопея не обращаетъ вниманія.

Уксусъ морскаго лука образуетъ желтоватую прозрачную жидкость, по нашей, какъ и по Германской фармакопеи, между тѣмъ какъ Австрійская фармакопея требуетъ бурокрасную жидкость, на что слѣдуетъ иногда обращать вниманіе аптекарямъ, живущимъ на границѣ. Послѣднее обстоятельство зависитъ отъ того, что въ Австріи употребляется красный морской лукъ, между тѣмъ какъ у насъ примѣняется бѣлый. Согласно изслѣдованіямъ v. Schroff'a красный морской лукъ содержитъ болѣе дѣйствующихъ началъ, чѣмъ бѣлый.

Сохраненіе. Неблагопріятное дѣйствіе солнечнаго свѣта извѣстно воздѣлывателямъ и собирателямъ морскаго лука. Этимъ указывается на то, что уксусъ морскаго лука долженъ предохраняться по возможности отъ дѣйствія на него солнечныхъ лучей, для избѣжанія измѣненій, вредныхъ для врачебнаго дѣйствія препарата.

Примѣненіе При водянкахъ и отекахъ въ качествѣ хорошаго мочегоннаго внутрь отъ 1,0—5,0 pro dosi нѣсколько разъ въ день, обыкновенно въ видѣ микстуръ и сатурацій. Употребляется также въ видѣ капель отъ 20—100 на пріемъ. Большіе пріемы отъ 5,0—25,0 даются только тогда, если препаратъ хорошо переносится желудочно-кишечнымъ каналомъ и если средніе пріемы не помогаютъ. Отъ него часто развивается рвота, измѣненія въ мышцахъ, а при продолжительномъ употребленіи всегда. При первомъ появленіи гастрическихъ припадковъ его надо оставить и абсолютно не прописывать при какихъ либо воспалительныхъ процессахъ въ почкахъ, а тѣмъ паче—острыхъ нефритахъ, потому что онъ сильно раздражаетъ почки, чѣмъ и объясняется его мочегонное дѣйствіе, и даже вызываетъ гематурію. Какъ expectorans онъ недѣйствителенъ. Наружно назначается въ припаркахъ, клистирахъ и полосканіяхъ (10,0 на 100,0 воды). Въ фармацевтической практикѣ употребляется для приготовленія лишь рѣдко требуемаго Emplastrum Conii ammoniacatum и Oxymel Scillae.

Въ сатураціяхъ требуютъ 10,0 g. Aceti Scillae для нейтрализаціи:

0,586 g. Ammonii carbonici,
0,6 g. Kalii carbonici,
0,45 g. Natrii carbonici,
0,714 g. Natrii bicarbonici.

9. Acidum aceticum.

Acetum concentratum. Acidum aceticum dilutum (Ph. Germ.). Уксусная кислота. Концентрированный уксусъ. Verdünnte Essigsäure. Acide acétique du commerce à 1,060 (Ph. Gall.). Diluted acetic acid. (Brit.).

Концентрированный уксусъ получается отчасти при фабричномъ добываніи крѣпкой уксусной кислоты (см. № 11), причемъ переходящую въ началѣ жидкость собираютъ отдѣльно; или его приготовляютъ прямо изъ уксуснопатріевой соли и сѣрной кислоты (способъ см. Acid.

acetic. conc. № 11). Но здѣсь не требуется освобожденія отъ воды уксуснонатріевой соли, а берутъ просто кристаллическую соль, въ той же пропорціи какъ при добываніи крѣпкой кислоты, т. е. на 3 частицы уксуснонатріевой соли 2 частицы сѣрной кислоты.

$$3\,[C\,H_3.COO\,Na + 3\,H_2O] + 2\,H_2SO_4 = 3\,C\,H_3.COO\,H + 9\,H_2O + Na\,H\,SO_4 + Na_2SO_4.$$

$3\times136=408$ — кристал. уксуснонатріевая соль; $2\times98=196$ — уксусная кислота.

Составленіе аппарата, работа съ нимъ и процессъ описываются при Acid. acetic. conc. Если имѣется такъ наз. англійская сѣрная кислота, свободная отъ мышьяка, то употребляютъ послѣднюю, наливая ее на крупный порошокъ кристаллизованной уксуснонатріевой соли. Въ перегонѣ получаются изъ 100 ч. уксуснонатріевой соли 74—79 ч. препарата, содержащаго около 44 ч. безводной уксусной кислоты. При такой крѣпости перегонъ слѣдуетъ разбавлять водою до 146 ч., чтобы получить концентрированный уксусъ уд. в. 1,041.

Разбавленіе производится не на основаніи опредѣленія уд. в., но согласно крѣпости данной кислоты, опредѣленной титрованіемъ. Положимъ, что опредѣлено титрирнымъ анализомъ, повтореннымъ 2—3 раза, что въ 4210 g. полученной жидкости, 3,214 g. послѣдней насыщаются 27,2 ccm. нормальнаго раствора ѣдкаго кали, то перегонъ содержитъ 50,77% уксусной кислоты ($0{,}060\times27{,}2=1{,}6320$ уксусной кислоты и $3{,}214:1{,}6320=100:x=50{,}77\%$), который для полученія 30% уксусной кислоты разбавляется водою до 7124,7 g. $\left(\frac{50{,}77\times4210}{30}=7124{,}7\right)$.

Послѣдующее опредѣленіе уд. вѣса служитъ только провѣркой произведеннаго ацидиметрическаго опредѣленія и вѣрнаго разбавленія.

Испытаніе производится такъ же, какъ и при крѣпкой уксусной кислотѣ.

1) Пригорѣлыя вещества, сѣрнистая кислота, ацетонъ и муравьиная кислота опредѣляются прибавленіемъ $^1/_{10}$ процентнаго раствора марганцовокаліевой соли, 1 ccm (около 20 капель) котораго взбалтываютъ съ 20 ccm. концентрированнаго уксуса. Если красный цвѣтъ исчезаетъ въ теченіе 10 минутъ при обыкновенной температурѣ, то товаръ не пригоденъ для фармацевтическаго употребленія. Очень важно при этомъ испытаніи, чтобы посуда (стклянка) была чистая, не загрязненная пылью и другими органическими веществами, потому что и ими марганцовокаліевая соль обезцвѣчивается.

2) Сѣрная кислота даетъ съ нѣсколькими каплями азотнобаріевой соли въ разбавленномъ (1 : 5) водою уксусѣ бѣлую муть или такой же осадокъ. Этотъ же разбавленный (1 : 5) уксусъ не долженъ содержать

3) Соляной кислоты, доказываемой извѣстнымъ способомъ посредствомъ азотносеребряной соли.

4) Металлы узнаются въ разбавленномъ (1 : 5) уксусѣ прибавленіемъ къ нему сѣроводородной воды. Свинецъ и мѣдь окрашиваютъ жидкость въ болѣе или менѣе темнобурый цвѣтъ или даютъ, если они въ болѣе значительномъ количествѣ, черные осадки своихъ сѣрнистыхъ соединеній. Подробное описаніе испытанія на свинецъ, мѣдь и желѣзо см. при Acid. acetic. conc. (№ 11). Сѣрнистый цинкъ выдѣляется въ видѣ бѣлаго осадка и жидкость опализируетъ сейчасъ послѣ прибавленія реактива. Позже появляющаяся млечная муть происходитъ отъ выдѣлившейся сѣры.

5) Мышьякъ узнается, если въ смѣси 1 ccm. уксуса съ 3 ccm. раствора хлористаго олова въ продолженіе часа происходитъ свѣтло или темнобурое окрашиваніе, или даже порошкообразный осадокъ, вслѣдствіе выдѣлившагося, мельчайшаго металлическаго мышьяка.

6) Летучесть кислоты испытывается выпариваніемъ 30 капель уксуса на часовомъ стеклышкѣ въ водяной банѣ. Твердыя, нелетучія вещества остаются въ видѣ пленки, кольцеобразныхъ слоевъ и. т. п., которые можно видѣть помощью лупы. Чтобы препятствовать улетучиванію амміака, можно передъ выпариваніемъ прибавить 2—3 капли соляной кислоты. Подробное опредѣленіе амміака см. Acid. acetic. conc. (№ 11).

7) Удѣльный вѣсъ концентрированнаго уксуса долженъ быть 1,041 и 6 g. кислоты должны насыщать 30 ccm. нормальнаго раствора ѣдкаго кали, что соотвѣтствуетъ 30% безводной уксусной кислоты. Для точнаго опредѣленія крѣпости испытуемаго уксуса взвѣшиваютъ тщательно въ стклянкѣ съ притертою пробкою 5—6 g. уксуса, прибавляютъ 6—7 капель раствора фенолфталеина и потомъ нормальный растворъ ѣдкаго кали, до появленія краснаго окрашиванія, не исчезающаго въ теченіе нѣсколькихъ минутъ. Для вычисленія крѣпости испытуемаго уксуса умножаютъ число употребленныхъ ccm. ѣдкаго кали титромъ уксусной кислоты (= 0,060) и опредѣляютъ процентное содержаніе помощью тройнаго правила. Подтверждается опредѣленіе еще однимъ или двумя провѣрочными опытами. Если было употреблено для полнаго насыщенія (пока окрашиваніе не дѣлалось постояннымъ) 5,6921 g. Acid. aceticum 29,0 ccm. нормальнаго раствора ѣдкая кали, то этимъ доказывалось содержаніе (29,0×0,060 =) 1,740 g. уксусной кислоты въ 5,6921 g. Acidum aceticum, соотвѣтствующее 30,57%. (5,6921 : 1740 = 100 : x). Вмѣсто фенолфталеина можно употреблять также и лакмусовый растворъ какъ индикаторъ при ацидиметрическомъ опредѣленіи уксусной кислоты.

Сохраненіе. Сохраняется концентрированный уксусъ такъ же, какъ и крѣпкая кислота (№ 11).

Примѣненіе. Въ терапіи концентрированный уксусъ рѣдко примѣняется, большею частью тамъ, гдѣ также употребляется крѣпкая уксусная кислота, напр. для растворенія роговыхъ отложеній на эпидермисѣ (напр. бородавокъ, мозолей и пр.). Внутрь дается иногда по 0,25—1,0 съ сахарною водою или въ микстурахъ съ уксуснымъ эѳиромъ и сахарнымъ сиропомъ. Преимущественно употребляется въ фармаціи для приготовленія Acetum aromaticum, Ammonium aceticum solutum, кератина и проч.

10. Acidum aceticum aromaticum.

Ароматная уксусная кислота.

Rp. Olei Caryophyllorum partes sex..... 6
Olei Lavandulae..... 4
Olei Citri, singulorum partes quatuor..... 4
Olei Bergamottae..... 2
Olei Thymi singulorum partes duas..... 2
Olei Cinnamomi Cassiae partem unam..... 1
Acidi acetici concentrati 95% partes quinquaginta 50

Эѳирныя масла растворяются въ крѣпкой уксусной кислотѣ взбалтываніемъ въ стклянкѣ.

Ароматная уксусная кислота прозрачна и желтоватаго цвѣта. Содержитъ 27,5% эѳирныхъ маслъ.

Приготовляется ex temporе.

Уксусная кислота растворяетъ тѣмъ болѣе эѳирныхъ маслъ, чѣмъ она крѣпче. Ароматная уксусная кислота употребляется очень рѣдко и исключительно для наполненія нюхательныхъ флакончиковъ. Свѣжеприготовленная, она имѣетъ желтоватый цвѣтъ, который со временемъ переходитъ въ темнобурый.

Ароматная уксусная кислота съ болѣе пріятнымъ запахомъ, для ручной продажи, получается по слѣдующему реценту: Olei Bergamottae, Olei Citri ää 50,0 g., Olei Ylang-Ylang (Unonae odorotae) 2,0 g., Olei Wintergreen 1,0 g., Acidi acetici conc. 95% — 900,0 g. При отпускѣ этой кислоты per se въ ручной продажѣ ее можно окрасить прибавленіемъ незначительнаго количества кошенили или пунцовой анилиновой краски.

11. Acidum aceticum concentratum.

Acetum glaciale s. radicale. Acidum aceticum (Ph. Germ.). Крѣпкая уксусная кислота. Essigsäure. Eisessig. Essigsäurehydrat. Acide acetique cristallisable (Ph. Gall.). Acetic acid. Glacial acetic acid.

Исторія. Геберъ въ 8 столѣтіи училъ приготовленію очищенной, хотя еще и слабой уксусной кислоты перегонкою винограднаго уксуса. Въ 15 столѣтіи (Basilius Valentinus), ее знали уже въ болѣе концентрированномъ видѣ, какъ продуктъ перегонки ярь-мѣдянки. Въ 1702 г. Шталь приготовлялъ еще болѣе крѣпкую и чистую уксусную кислоту перегонкою уксусно-щелочныхъ солей съ купороснымъ масломъ. De Lauragais описываетъ въ 1759 году кристаллическую уксусную кислоту, хотя и не сообщаетъ способа добыванія таковой, между тѣмъ какъ Tob. Lowitz (химикъ въ Петербургѣ), въ 1789 году получилъ безводную, кристаллическую уксусную кислоту вымораживаніемъ и многократною перегонкою кислоты Шталя. Ловицъ и другіе, впослѣдствіи, описывали способы добыванія изъ солей уксусной кислоты съ кислою сѣрнокаліевою солью или сѣрною кислотою, а также изъ уксусносвинцовой соли съ сѣрною кислотою.

Мѣстонахожденіе въ природѣ. Въ свободномъ видѣ уксусная кислота часто встрѣчается въ органической природѣ, хотя всегда только въ небольшомъ количествѣ, напр. въ различныхъ животныхъ жидкостяхъ (въ потѣ, мочѣ и др.); въ соединеніяхъ — преимущественно въ растительномъ царствѣ, въ видѣ солей (съ кальціемъ и каліемъ), съ алкоголями, въ видѣ эѳировъ и эѳирныхъ маслъ. Но очень часто уксусная кислота является какъ продуктъ разложенія органическихъ соединеній, при гніеніи, броженіи, сухой перегонкѣ, окисленіи и т. д.

Приготовленіе. Крѣпкая, безводная уксусная кислота получается въ большомъ количествѣ, какъ и Acidum aceticum (№ 9) изъ древеснаго уксуса (см. № 7) или приготовленной изъ послѣдняго уксуснопатріевой

соли. Химически чистая уксусная кислота приготовляется, равнымъ же образомъ, накаливаніемъ уксуснокаліевой соли до 300°. Для этого смѣшиваютъ нейтральную уксуснокаліевую соль съ 1 частицею уксусной кислоты (въ разведенномъ видѣ) въ перегонномъ аппаратѣ, смѣсь подвергаютъ дѣйствію температуры до 200° и перемѣняя предварительно пріемникъ, собираютъ, переходящую теперь безводную уксусную кислоту.

Приготовленіе оффициналъной уксусной кислоты производится обыкновенно разложеніемъ уксуснонатріевой соли сѣрною кислотою, преимущественно на химическихъ заводахъ, такъ какъ оно не представляетъ никакой выгоды для фармацевтической лабораторіи. Производство это заключается въ операціи приготовленія безводной уксуснонатріевой соли и добыванія уксусной кислоты изъ послѣдней помощью

Рис. 8.

сѣрной кислоты. Условіемъ для полученія чистаго продукта служатъ чистые матеріалы. Фабричное приготовленіе имѣетъ передъ лабораторнымъ способомъ то преимущество, что въ первомъ случаѣ можно воспользоваться съ выгодою остатками, не имѣющими въ послѣднемъ никакого примѣненія или по крайней мѣрѣ очень ограниченное. Ниже описывается способъ приготовленія при большомъ производствѣ, но пригоденъ, въ случаѣ надобности, и для производства въ малыхъ размѣрахъ.

Чистая уксуснонатріевая соль, не содержащая хлора, освобождается отъ большей части кристаллизаціонной воды нагрѣваніемъ въ водяной банѣ. Эту операцію можно производить въ чугунномъ котлѣ. Соль сначала плавится, и превращается въ бѣлый чешуйчато-кристаллическій порошокъ. Теперь котелъ вынимается изъ водяной бани

нагрѣвается надъ небольшимъ огнемъ, причемъ происходитъ вторичное плавленіе. Масса помѣшивается шпаделемъ до тѣхъ поръ, пока соль не получитъ видъ бѣлой, азбестообразной массы, которая послѣ остыванія превращается въ крупный порошокъ.

Уксуснонатріевая соль $CH_3.COONa + 3H_2O$ содержитъ 39,7% кристаллизаціонной воды, значитъ, 10 ч. кристаллической соли даютъ 6 ч. безводной. Въ фабричномъ производствѣ, впрочемъ, никогда не доводятъ накаливаніе соли до полнаго освобожденія отъ воды, а употребляютъ соль, содержащую еще немного воды и приготовляютъ безводную кислоту, при надобности, посредствомъ дробной перегонки, потому что слабая кислота также поступаетъ въ продажу. Не слѣдуетъ доводить нагрѣваніе надъ огнемъ до крайнихъ предѣловъ, потому что въ такомъ случаѣ можетъ произойти разложеніе одной части уксуснонатріевой соли, причемъ образуется ацетонъ и угленатріевая соль.

Безводная уксуснонатріевая соль, превращенная въ порошокъ, помѣщается въ реторту съ тубулусомъ, которая наполняется ею до $^2/_3$ или $^3/_4$ своего объема, и вставляется въ песчаную баню. Послѣ соединенія шейки реторты съ холодильнымъ приборомъ вливаютъ при помощи воронки черезъ тубулусъ на каждыя 100 ч. безводной уксуснонатріевой соли 80 ч. сѣрной кислоты, т. е. на 3 частицы уксуснонатріевой соли 2 частицы сѣрной кислоты. Кислота наливается на соль осторожно, потому что при этомъ происходитъ значительное нагрѣваніе, вслѣдствіе чего реторта можетъ треснуть. Смѣшиваніе кислоты съ солью въ данномъ случаѣ не возможно и замѣняется тѣмъ, что въ срединѣ массы порошка дѣлается воронкообразное углубленіе, въ которое впускаютъ кислоту, медленно проникающую отсюда въ массу. Вслѣдствіе повышенія температуры реторта сейчасъ-же наполняется парами уксусной кислоты и во время прибавленія остатка сѣрной кислоты перегонка уже находится въ полномъ ходу; она по закрытіи тубулуса поддерживается нагрѣваніемъ, сначала слабымъ, потомъ усиленнымъ, причемъ получается уксусная кислота, въ количествѣ, соотвѣтствующемъ около $^2/_3$ вѣса безводной уксуснонатріевой соли.

Чтобы имѣть возможность, вытѣснять изъ соли легко всю уксусную кислоту, слѣдуетъ брать сѣрной кислоты больше, чѣмъ требуется для образованія нейтральной сѣрнонатріевой соли по теоріи, а именно, какъ уже сказано, на 3 частицы CH_3COONa 2 частицы H_2SO_4. При употребленіи $2CH_3COONa : 1H_2SO_4$ требуется болѣе высокая температура (до 180°) для полнаго вытѣсненія уксусной кислоты; при этомъ образуются, особенно въ присутствіи органическихъ веществъ (пыли и т. п.) продукты разложенія, напр. вещества пригорѣлаго свойства, сѣрнистая кислота, загрязняющіе препаратъ. Кромѣ того получается при избыткѣ сѣрной кислоты болѣе крѣпкая уксусная кислота, потому что сѣрная кислота связываетъ воду. Температура здѣсь поднимается только до 130—135°, при которой переходитъ вся уксусная кислота.

При употребленіи 2 частицъ уксуснонатріевой соли на 1 частицу сѣрной кислоты химическій процессъ совершается по слѣдующему уравненію:

$2CH_3COONa$	+	H_2SO_4	=	$2CH_3COOH$	+	Na_2SO_4
$2\times82=164$	:	98	=	$2\times60=120$	:	142
уксуснонатріевая соль.		сѣрная кислота.		уксусная кислота.		сѣрнонатріевая соль.

При употребленіи 3 частицъ уксуснонатріевой соли и 2 частицъ сѣрной кислоты въ ретортѣ остается смѣсь нейтральной и кислой сѣрнонатріевыхъ солей:

$$3\,CH_3COONa + 2\,H_2SO_4 = 3\,CH_3COOH + NaHSO_4 + Na_2SO_4$$
$$3\times82=246 \quad + \quad 2\times98=196 \quad = \quad 3\times60=180 \quad + \quad 120 \quad + \quad 142$$

кислая сѣрнонатріевая соль.

Пропорція 3 : 2 имѣетъ передъ первою еще то преимущество, что остатокъ въ ретортѣ гораздо легче растворяется въ водѣ, чѣмъ Na_2SO_4, при удаленіи котораго изъ реторты, послѣдняя обыкновенно лопаетъ.

Уксусная кислота застываетъ при 9°, почему температура охладительной воды не должна опускаться ниже 10°, въ противномъ же случаѣ легко можетъ засориться холодильная труба кристаллами застывшей уксусной кислоты. Иногда происходили взрывы при перегонкѣ уксусной кислоты, когда уксуснонатріевая соль содержала муравьинокислую соль. Освобожденная сѣрною кислотою муравьиная кислота иногда мгновенно разлагается при высшей температурѣ, дѣйствіемъ на нее крѣпкой сѣрной кислоты, на окись углерода и воду. Для испытанія на муравьиную кислоту прибавляютъ къ раствору уксуснонатріевой соли, подкисленному разведенною сѣрною кислотою, растворъ азотносеребряной соли, и нагрѣваютъ до кипѣнія. При присутствіи муравьиной кислоты выдѣляется металлическое серебро въ видѣ чернаго осадка.

Наконецъ слѣдуетъ припомнить, что необходимо избѣгать вдыханія паровъ уксусной кислоты и осторожно обращаться съ крѣпкою кислотою. Пары сильно раздражаютъ легкія, а крѣпкая кислота причиняетъ сильное воспаленіе, попавшая на кожу и особенно на слизистую оболочку.

Очистка и обезводненіе. Если употребляемый матеріалъ, т. е. уксуснопатріевая соль и сѣрная кислота, содержали примѣси хлора, то полученная изъ нихъ уксусная кислота содержитъ соляную кислоту. Чтобы ее освободить отъ послѣдней, вторично перегоняютъ препаратъ вмѣстѣ съ $^1/_{50}$ своего вѣса сухой уксуснонатріевой соли. Вторичная перегонка окажется необходимою, если при помѣщеніи сухого порошка въ реторту, шейка реторты запылилась солью. Если уксусная кислота содержитъ пригорѣлыя вещества, то послѣднія разрушаются окисленіемъ. Для этой цѣли растворяютъ на каждый литръ жидкости 2 g. красной хромокаліевой соли, оставляютъ на 2 сутокъ и перегоняютъ кислоту почти всю до суха изъ песчаной бани. Двухромокаліевая соль дѣйствуетъ окисляющимъ образомъ. Подъ дѣйствіемъ кислорода пригорѣлыя вещества превращаются частью въ газъ, частью въ твердыя, нелетучія вещества. Въ данномъ случаѣ, также какъ и вообще при приготовленіи уксусной кислоты, совѣтуется, собирать отдѣльно $^1/_{10}$ часть, переходящую въ началѣ, потому что эта часть всегда содержитъ менѣе всего уксусной кислоты. Обсолютно чистую кислоту получаютъ при замораживаніи чистой кислоты и сливаніи съ кристалловъ незастывшей части, при низкой температурѣ.

Химія. Формула уксусной кислоты, согласно господствующей теперь химической теоріи, слѣдующая: $C_2H_4O_2$ или CH_3COOH. Молекулярный вѣсъ = 60. Формула объясняетъ строеніе уксусной кислоты какъ метана, въ которомъ одинъ атомъ H замѣщенъ группою карбоксила COOH. Вѣрность этой теоріи основывается на цѣломъ ряду спо—

собовъ образованія, согласно которымъ уксусная кислота представляется несомнѣнно какъ производное метана. Именно:

1) При пропусканіи углекислоты въ эѳирный растворъ патрій-метила получается уксуснонатріевая соль:

$$\underset{\text{натрійметилъ.}}{CH_3Na} + CO_2 = CH_3 . CO . ONa$$

2) Тотъ же продуктъ получается при пропусканіи окиси углерода черезъ накаленный метилатъ натрія:

$$\underset{\text{метилатъ натрія.}}{CH_3ONa} + CO = CH_3 . CO . ONa$$

3) Ціанистый метилъ (нитрилъ уксусной кислоты) полученный изъ іодметила и ціанистаго калія, разлагается при кипяченіи съ кислотами или щелочами въ присутствіи воды на уксусную кислоту и амміакъ:

$$\underset{\text{ціанистый метилъ.}}{CH_3CN} + 2H_2O = CH_3 . COOH + NH_3$$

4) Также ацетиленъ подъ дѣйствіемъ на него кислорода (хромовой кислоты) и воды переходитъ въ уксусную кислоту при содѣйствіи щелочей:

$$\underset{\text{ацетиленъ.}}{C_2H_2} + O + H_2O = C_2H_4O_2$$

Уксусная кислота стоитъ очень близко къ этиловому спирту, представляя продуктъ окисленія послѣдняго (см. Acetum)

$$\underset{\text{этиловый спиртъ.}}{CH_3 . CH_2 . OH} \qquad \underset{\text{альдегидъ.}}{CH_3 . CHO} \qquad \underset{\text{уксусная кислота.}}{CH_3 . COOH}$$

На относительно легкомъ окисленіи спирта въ уксусную кислоту, происходящемъ при благопріятныхъ условіяхъ уже при содѣйствіи кислорода воздуха, основывается техническое добываніе уксуса (см. Acetum).

Уксусная кислота образуется вообще при разложеніи органическихъ веществъ, содержащихъ по крайней мѣрѣ о д н у группу метила въ непосредственномъ соединеніи съ углеродомъ, т. е. группу $CH_3 . C$. Изъ этихъ соединеній переходятъ окисленіемъ въ уксусную кислоту вещества, содержащія не болѣе 2 атомовъ углерода, какъ и сама уксусная кислота; напр. уксусный алдегидъ $CH_3 . CHO$ и этиловый спиртъ $CH_3 . CH_2 . OH$ (см. стр. 11). Другія вещества даютъ уксусную кислоту только при дѣйствіи на нихъ болѣе или менѣе сильныхъ окислителей (хромовой кислоты, двухромокаліевой соли, марганца съ сѣрною или азотною кислотою, марганцовокаліевой соли), причемъ одновременно получается еще одинъ или нѣсколько другихъ продуктовъ окисленія. Глицеринъ, винная кислота, сахаръ и т. п. какъ не содержащіе группу метила, не даютъ и уксусной кислоты.

Свойства. Крѣпкая уксусная кислота представляетъ собою при средней температурѣ безцвѣтную, прозрачную и летучую жидкость, проницательнаго запаха и очень кислаго вкуса. Изъ воздуха она притягиваетъ влагу и образуетъ съ амміакомъ бѣлые пары. Кипитъ при 117°. Чистая, безводная уксусная кислота застываетъ уже при + 16 до 16,5°, а официнальная, 96% кислота—при + 3 до 4°, превращаясь въ блестящіе

пластинки. Въ покоѣ кислота иногда еще не застываетъ при—3 до + 2°, но достаточно малѣйшаго сотрясенія, чтобы жидкость превратилась въ кристаллическую массу. Уд. в. безводной кислоты 1,0553, аптечной 1,064 при 15°. Обѣ кислоты даютъ прозрачныя смѣси съ водою, спиртомъ, эѳиромъ, хлороформомъ, глицериномъ и со многими эѳирными маслами; сѣроуглеродъ ее не растворяетъ. Въ уксусной кислотѣ растворяются камфора, смолы, жирныя масла, коллодій, красящія, протеиновыя вещества (фибринъ, вареный яичный бѣлокъ), многія соли и нѣкоторыя соединенія, нерастворимыя въ другихъ кислотахъ и жидкостяхъ. На кожѣ она разрушаетъ клѣтчатую ткань и производитъ болѣзненные пузыри. Пары уксусной кислоты воспламеняются, но они не столь опасны, какъ эѳирные, горятъ голубымъ пламенемъ, но не разлагаются въ отсутствіи воздуха. Уксусная кислота принадлежитъ вообще къ самымъ постояннымъ соединеніямъ, на нее не дѣйствуютъ окислители, за исключеніемъ марганцовокаліевой соли; сѣрная кислота, пятиокись фосфора, хлористый цинкъ даже при нагрѣваніи остаются безъ дѣйствія; то же самое можно сказать про возстановляющія средства.

Въ ряду жирныхъ кислотъ уксусная кислота занимаетъ мѣсто сейчасъ же послѣ муравьиной кислоты; она принадлежитъ къ одноосновнымъ кислотамъ, какъ содержащая только одну группу $COOH$, но образуетъ съ щелочами, кромѣ нейтральныхъ, еще кислыя соли (напр. $CH_3.COOK + CH_3.COOH$ и $CH_3.COOK + 2\,CH_3.COOH$), имѣющія кристаллическій видъ и выдѣляющія при нагрѣваніи уксусную кислоту (см. приготовленіе).

Относительно своихъ кислотныхъ свойствъ уксусная кислота занимаетъ мѣсто между углекислотою и т. наз. крѣпкими минеральными кислотами, т. е. она вытѣсняетъ углекислоту изъ ея соединеній, но освобождается сама изъ своихъ солей минеральными кислотами. Ея соли всѣ растворимы въ водѣ. Съ хлорокисью фосфора $= PO\,Cl_3$ или хлористымъ ацетиломъ $= C_2H_3ClO$ она даетъ безцвѣтную жидкость съ еще болѣе рѣзкимъ запахомъ—ангидридъ уксусной кислоты$=(C_2H_3O)_2O$, который нельзя принимать за безводную уксусную кислоту. При смѣшиваніи уксусной кислоты съ водою, уд. в. ея не понижается по мѣрѣ разбавленія, но поднимается еще при 20% воды; только при дальнѣйшемъ разбавленіи понижается. Oudemanns выработалъ слѣдующую ниже таблицу уд. вѣса. Умноженіемъ вѣса даннаго количества уксусной кислоты на 0,85 получается соотвѣтственный вѣсъ ангидрида кислоты.

Изъ таблицы видно, что кислота съ 54—55% уксусной кислоты имѣетъ тотъ же уд. в., какъ оффицинальная кислота, а эти измѣненія въ уд. вѣсѣ требуютъ для опредѣленія крѣпости данной кислоты способа титрованія. Изъ своихъ солей уксусная кислота выдѣляется посредствомъ перегонки съ фосфорною кислотою и въ перегонѣ опредѣляется ацидиметрическимъ способомъ.

Качественное опредѣленіе уксусной кислоты основывается на слѣдующихъ отношеніяхъ. Небольшое количество въ растворѣ узнается черезъ запахъ при кипяченіи или послѣ прибавленія сѣрной кислоты. Соли уксусной кислоты со щелочами получаютъ съ хлористымъ желѣзомъ кровянокрасную окраску, исчезающую послѣ прибавленія минеральной кислоты. Какъ свободная кислота такъ и ея соединенія пріобрѣтаютъ пріятный запахъ уксуснаго эѳира при нагрѣваніи со спиртомъ и сѣрною кислотою.

Проценты $C_2H_4O_2$	Удѣльный вѣсъ при			Проценты $C_2H_4O_2$	Удѣльный вѣсъ при			Проценты $C_2H_4O_2$	Удѣльный вѣсъ при		
	12°	15°	20°		12°	15°	20°		12°	15°	20°
0	0,9995	0,9992	0,9983	34	1,0477	1,0459	1,0426	68	1,0753	1,0725	1,0679
1	1,0011	1,0007	0,9997	35	1,0489	1,0470	1,0437	69	1,0757	1,0729	1,0683
2	1,0026	1,0022	1,0012	36	1,0500	1,0481	1,0448	70	1,0761	1,0733	1,0686
3	1,0042	1,0037	1,0026	37	1,0511	1,0492	1,0458	71	1,0765	1,0737	1,0689
4	1,0057	1,0052	1,0041	38	1,0522	1,0502	1,0468	72	1,0768	1,0740	1,0691
5	1,0073	1,0067	1,0055	39	1,0533	1,0513	1,0478	73	1,0771	1,0742	1,0693
6	1,0089	1,0083	1,0069	40	1,0543	1,0523	1,0488	74	1,0773	1,0744	1,0695
7	1,0105	1,0098	1,0084	41	1,0553	1,0533	1,0498	75	1,0775	1,0746	1,0697
8	1,0120	1,0113	1,0098	42	1,0564	1,0543	1,0507	76	1,0777	1,0747	1,0699
9	1,0136	1,0127	1,0112	43	1,0574	1,0552	1,0516	77	1,0778	1,0748	1,0700
10	1,0151	1,0142	1,0126	44	1,0583	1,0562	1,0525	78	1,0778	1,0748	1,0700
11	1,0166	1,0157	1,0140	45	1,0593	1,0571	1,0534	79	1,0778	1,0748	1,0700
12	1,0181	1,0171	1,0154	46	1,0602	1,0580	1,0543	80	1,0778	1,0748	1,0699
13	1,0196	1,0185	1,0168	47	1,0612	1,0589	1,0551	81	1,0777	1,0747	1,0698
14	1,0210	1,0200	1,0181	48	1,0621	1,0598	1,0559	82	1,0776	1,0746	1,0696
15	1,0225	1,0214	1,0195	49	1,0629	1,0607	1,0567	83	1,0775	1,0744	1,0694
16	1,0240	1,0228	1,0208	50	1,0638	1,0615	1,0575	84	1,0773	1,0742	1,0691
17	1,0254	1,0242	1,0222	51	1,0647	1,0623	1,0583	85	1,0770	1,0739	1,0688
18	1,0268	1,0256	1,0235	52	1,0655	1,0631	1,0590	86	1,0767	1,0736	1,0684
19	1,0283	1,0270	1,0248	53	1,0663	1,0638	1,0597	87	1,0763	1,0731	1,0679
20	1,0297	1,0284	1,0261	54	1,0671	1,0646	1,0604	88	1,0758	1,0726	1,0674
21	1,0311	1,0298	1,0274	55	1,0678	1,0653	1,0611	89	1,0752	1,0720	1,0668
22	1,0325	1,0311	1,0287	56	1,0685	1,0660	1,0618	90	1,0745	1,0713	1,0660
23	1,0338	1,0324	1,0299	57	1,0692	1,0666	1,0624	91	1,0737	1,0705	1,0652
24	1,0352	1,0337	1,0312	58	1,0698	1,0673	1,0630	92	1,0728	1,0696	1,0643
25	1,0365	1,0350	1,0324	59	1,0705	1,0679	1,0636	93	1,0718	1,0686	1,0632
26	1,0378	1,0363	1,0336	60	1,0711	1,0685	1,0642	94	1,0706	1,0674	1,0620
27	1,0391	1,0375	1,0348	61	1,0717	1,0691	1,0648	95	1,0692	1,0660	1,0606
28	1,0404	1,0388	1,0360	62	1,0723	1,0697	1,0653	96		1,0644	1,0589
29	1,0417	1,0400	1,0372	63	1,0729	1,0702	1,0658	97		1,0625	1,0570
30	1,0429	1,0412	1,0383	64	1,0734	1,0707	1,0663	98		1,0604	1,0549
31	1,0441	1,0424	1,0394	65	1,0739	1,0712	1,0667	99		1,0580	1,0525
32	1,0454	1,0436	1,0405	66	1,0744	1,0717	1,0671	100		1,0553	1,0497
33	1,0466	1,0447	1,0416	67	1,0749	1,0721	1,0675				

Сухія уксуснокислыя соли въ смѣси съ мышьяковистою кислотою, даже въ самомъ незначительномъ количествѣ, даютъ при накаливаніи въ трубочкѣ отвратительный запахъ окиси какодила (алкарсина):

$$\begin{matrix}(CH_3)_2As\\(CH_3)_2As\end{matrix}\Big\}O.$$

Испытаніе. 1) Крѣпкая уксусная кислота должна быть испытуема, во первыхъ, на отсутствіе примѣсей сѣрнистой кислоты и пригорѣлыхъ веществъ, часто встрѣчающихся въ ней. Если смѣшиваютъ 5 сем. испытуемой кислоты съ 15 сем. воды и прибавляютъ 1 сем. (около 20 капель) раствора марганцовокаліевой соли (1 : 1000), то красный цвѣтъ жидкости не долженъ исчезать въ продолженіе 10 минутъ. Если цвѣтъ исчезаетъ, то это указываетъ на присутствіе въ кислотѣ, кромѣ выше означенныхъ веществъ еще ацетона и муравьиной кислоты. Почти моментальное обезцвѣчиваніе происхо-

дить въ уксусной кислотѣ, содержащей сѣрнистую кислоту. Кислота, содержащая пригорѣлыя вещества, послѣ насыщенія угленатріевою солью и нагрѣванія до кипѣнія, принимаетъ особенный запахъ, напоминающій иногда старый сыръ, и дѣлающій кислоту негодною для фармацевтическаго употребленія (для сатурацій, приготовленія солей и другихъ препаратовъ).

2) Присутствіе сѣрной кислоты опредѣляется въ разбавленной водою (1 : 20) кислотѣ прибавленіемъ къ ней 3—4 капель азотнобаріевой соли, причемъ жидкость дѣлается мутной тотчасъ же, или въ теченіе 10 минутъ при слѣдахъ сѣрной кислоты. При болѣе значительномъ количествѣ послѣдней получается бѣлый осадокъ сѣрнобаріевой соли.

3) Соляная кислота доказывается въ той же уксусной кислотѣ, служащей для испытанія на сѣрную кислоту, прибавленіемъ къ ней 3—4 капель раствора азотносеребряной соли. Равно какъ и при 2) получается муть или бѣлый осадокъ хлористаго серебра, но не порошкообразный, какъ сѣрнобаріевый, а пушистый, темнѣющій отъ дѣйствія на него свѣта и растворимый въ амміакѣ.

4) Происходящее послѣ прибавленія сѣроводородной воды окрашиваніе въ темнобурый цвѣтъ, или даже черный осадокъ въ разведенной (1 : 20) кислотѣ, указываетъ на присутствіе свинца или мѣди. Присутствіе свинца доказывается тѣмъ, что разбавленная 5 ч. спирта уксусная кислота мутнѣетъ послѣ прибавленія къ ней 1—2 капель разведенной сѣрной кислоты и образуетъ бѣлый осадокъ сѣрносвинцовой соли. При присутствіи же мѣди жидкость принимаетъ синій цвѣтъ послѣ выпариванія до $^1/_{10}$ своего объема и прибавленія къ остатку амміака въ избыткѣ; также происходитъ болѣе или менѣе значительное окрашиваніе уксусной кислоты послѣ прибавленія къ ней желтой кровяной соли (т. е. при присутствіи мѣди). Если при этомъ получается синее окрашиваніе послѣ прибавленія нѣсколькихъ капель соляной кислоты, то этимъ доказывается желѣзо, о присутствіи котораго фармакопея умалчиваетъ. Такъ какъ сѣрнистый цинкъ не растворимъ въ уксусной кислотѣ, то происходящій отъ сѣроводорода бѣлый осадокъ служитъ доказательствомъ присутствія цинка въ испытуемой уксусной кислотѣ. Реакція въ такомъ случаѣ должна произойти въ скоромъ времени послѣ прибавленія сѣроводорода; появляющаяся по истеченіи нѣкотораго времени млечная муть происходитъ отъ выдѣлившейся сѣры.

5) Летучесть кислоты опредѣляется выпариваніемъ капель 25—30 въ водяной банѣ на часовомъ стеклышкѣ. Твердыя примѣси остаются въ видѣ пленки, кольцеобразныхъ слоевъ, которые можно видѣть помощью лупы. Уксусноамміачная соль, попавшая въ кислоту, при небрежномъ сохраненіи, черезъ поглощеніе амміака изъ воздуха, не можетъ быть опредѣлена этимъ способомъ, потому что она разлагается при температурѣ водяной бани. Амміакъ, по этому, опредѣляется или реактивомъ Несслера, или тѣмъ, что къ 20 каплямъ уксусной кислоты прибавляютъ 1—2 капли соляной кислоты и выпариваютъ смѣсь до суха въ водяной банѣ. Полученный же при томъ остатокъ разсматривается подъ микроскопомъ при 100 кратномъ увеличеніи. Находящіеся тутъ кристаллы нашатыря исчезаютъ при дальнѣйшемъ нагрѣваніи или даютъ, нагрѣтые вмѣстѣ съ растворомъ ѣдкаго кал

бѣлые пары, если держать надъ ними стеклянную палочку, намоченную разведенною соляною кислотою.

6) Присутствіе мышьяка опредѣляется легко и съ достаточною точностью посредствомъ раствора хлористаго олова. Въ реактивной трубочкѣ смѣшиваютъ 1 ccm. уксусной кислоты съ 3 ccm. раствора хлористаго олова и наблюдаютъ, не произойдетъ ли въ продолженіе одного часа темное окрашиваніе или даже осадокъ отъ возстановленнаго металлическаго мышьяка.

7) Удѣльный вѣсъ крѣпкой уксусной кислоты долженъ быть не выше 1,064. Опредѣленіе его не можетъ служить вѣрнымъ доказательствомъ крѣпости кислоты, но при этомъ могутъ сдѣлаться замѣтными разныя непредвидѣнныя примѣси. Присутствіе таковыхъ можно предполагать, если крѣпость уксусной кислоты по удѣльному вѣсу не одинакова съ крѣпостью, опредѣленною титрованіемъ.

8) 5 g. раствора 1 ч. крѣпкой уксусной кислоты въ 9 ч. воды (=0,5 g. крѣпкой кислоты) должны насыщаться не менѣе какъ 8 ccm. нормальнаго раствора ѣдкаго кали, что соотвѣтствуетъ 96% уксусной кислоты въ испытуемомъ препаратѣ. Опредѣленіе производится удобнѣе всего слѣдующимъ образомъ. Въ тарированную стклянку съ хорошо притертою пробкою, емкостью 60—70 ccm., вливаютъ 12—15 капель испытуемой кислоты, опредѣляютъ ея вѣсъ съ точностью, разбавляютъ 10—15 ccm. воды, прибавляютъ 5—6 капель раствора фенолфталеина какъ индикатора и прибавляютъ медленно изъ бюретки столько нормальнаго раствора ѣдкаго кали, пока жидкость не получитъ красный цвѣтъ, не исчезающій по крайней мѣрѣ въ продолженіе 3 минутъ. Число израсходованныхъ для насыщенія ccm. раствора ѣдкаго кали умножаютъ титромъ уксусной кислоты (=0,060) и исчисляютъ процентное содержаніе кислоты. Если для насыщенія 0,732 g. кислоты было употреблено напр. 11,7 ccm. раствора ѣдкаго кали, то 0,732 g. содержали (0,060×11,7=) 0,7020 g. уксусной кислоты=95,9%. (0,732 : 0,7020 = 100 : 95,9).

Сохраненіе. Крѣпкая уксусная кислота легко притягиваетъ влагу изъ воздуха, почему она и должна быть сохраняема въ стклянкахъ съ притертыми пробками (деревянныя пробки ею разрушаются). Хотя она и обладаетъ ѣдкими свойствами, но всетаки фармакопея ее не причисляетъ къ сильнодѣйствующимъ средствамъ, потому что рѣзкій запахъ ее довольно охраняетъ отъ того, чтобы быть принятою за какую нибудь другую безцвѣтную жидкость.

Дѣйствіе и примѣненіе. фармацевтическое примѣненіе изложено при концентрированномъ уксусѣ. Наружно она прописывается пополамъ съ водою, почти исключительно только какъ прижигающее для сведенія бородавокъ и размягченія мозолей. Въ новѣйшее время 20% растворъ употребляется для паренхиматознаго впрыскиванія въ злокачественныя опухоли, которыя будто послѣ этого подвергаются обратному развитію. Ужь не говоря о томъ, что послѣднее не доказано, нужно всегда при впрыскиваніи имѣть въ виду опасность отъ разложенія крови и омертвѣнія тканей, часто вызываемыхъ этимъ способомъ лѣченія. Употребляется также какъ analepticum при обмороках въ видѣ понюхиваній особыхъ стклянокъ, наполненныхъ сѣрнокаліевою солью или асбестомъ, пропитаннымъ уксусной кислотой. Далѣе примѣняется въ микроскопіи, фотографіи, химіи какъ растворяющее при окислительныхъ и возстановительныхъ процессахъ, для опредѣленія молекулярнаго вѣса по Raoult'y (Ber. d. chem. Ges. 19 и 21) и т. д.

*12. Acidum aceticum dilutum

Acetum purum. Loco Aceti destillati. Разведенная уксусная кислота.

Rp. Acidi acetici concentrati 95% partem unam .. 1
Aquae destillatae partes octodecim..... 18
Misceantur.

Жидкость прозрачная, безцвѣтная, летучая, запаха и вкуса уксусной кислоты. Содержитъ 5% уксусной кислоты. 12 g. разведенной уксусной кислоты насыщаются 10 ccm. нормальнаго раствора ѣдкаго кали.

Разведенная уксусная кислота испытывается такимъ же образомъ, какъ и Acidum aceticum concentratum, № 11.

Разведенная уксусная кислота служитъ исключительно для приготовленія медицинскихъ уксусовъ. Приготовленная изъ крѣпкой уксусной кислоты, изслѣдованной по фармакопеѣ, и чистой перегнанной воды, она соотвѣтствуетъ всѣмъ требованіямъ доброкачественности.

13. Acidum arsenicosum.

Acidum arsenosum anhydrum. Arsenicum album. Ангидридъ мышьяковистой кислоты. Мышьяковистая кислота. Бѣлый мышьякъ Arsenige Säure. Weisser Arsenik. Arsen. Acide arsénieux. Arsenic blanc. Arsenious acid. White arsenic.

Исторія. Сѣрнистый мышьякъ былъ уже извѣстенъ древнимъ грекамъ; Аристотелъ его описываетъ подъ названіемъ „сандараха“, Діоскоридъ какъ „арсениконъ“. Въ западной Европѣ мышьяка не знали до временъ Гебера (въ 9 столѣтіи). Парацельзъ говоритъ о мышьякѣ, не упоминая, однакожъ, о его свойствахъ. Schröder въ 1649 г., Lemery въ 1675 г. приготовили металлическій мышьякъ изъ бѣлаго мышьяка, Henkel его получилъ въ 1725 г. посредствомъ сухой перегонки. Brand въ 1732 г. описываетъ подробнѣе его свойства. Далѣе произвели изслѣдованія надъ мышьякомъ Macquer (1746), Monnet (1773), Scheele (1775), Bergmann (1777).

Мѣстонахожденіе. Подлежащее слѣдующему здѣсь разбору Acidum arsenicosum представляетъ трехокись мышьяка, т. е. соединеніе мышьяка съ кислородомъ, формулы As_2O_3. Въ научной номенклатурѣ подразумѣваютъ подъ названіемъ „мышьяка“, кромѣ элемента = As, также и мышьяковистую кислоту = As_2O_3, извѣстную еще какъ „бѣлый мышьякъ“. При выраженіи „вещество содержитъ мышьякъ“, надо понимать, что элементъ мышьякъ присутствуетъ въ какомъ либо, точно не опредѣленномъ, своемъ соединеніи.

Соединенія мышьяка въ природѣ сильно распространены; залежи мышьяковистыхъ рудъ находятся преимущественно въ Саксоніи, Силезіи и Богеміи. Самыя важныя изъ нихъ: Кобальтовая [1]) руда, (Scherbenkobalt, Fliegenstein) = металлическій мышьякъ = As; арсенитъ или мышьяковистый ангидридъ (Arsenblüthe) = As_2O_3; реальгаръ = As_2S_2; оперментъ = As_2S_3; мышьяковый колчеданъ (Misspickel) = FeAsS и Fe_2AsS_2; кольбатовый цвѣтъ (Speisskobalt) = $CoAs_2$; кольбатовый блескъ CoAsS: Въ небольшомъ количествѣ мышьякъ встрѣчается во многихъ минералахъ, напр. почти во всѣхъ колчеданахъ. Замѣчательно присутствіе мышьяка въ почвѣ, хотя и въ небольшомъ количествѣ, и въ нѣкоторыхъ минеральныхъ водахъ. Изъ послѣднихъ содержатъ напр. миллиграммовъ въ 1 литрѣ: Roncegno 57,68; Vichy. gr. grille 0,95; Cudowa 0,51; Levico 0,69; Wiesbaden 0,114 и. т. д. (см. Pharm. Ztg. 1887. 488).

Рис. 9. Приспособленіе для возгонки мышьяка.

Добываніе. Добываніе бѣлаго мышьяка или мышьяковистой кислоты производится въ большихъ размѣрахъ на горныхъ заводахъ, гдѣ его получаютъ или въ видѣ побочнаго продукта, при обработкѣ мышьяковистыхъ рудъ на оловянныхъ или серебряныхъ рудникахъ, или, какъ это дѣлается въ Силезіи, перерабатываютъ мышьяковистыя руды (напр. мышьковистый колчеданъ FeAsS) прямо съ цѣлью добыть изъ нихъ бѣлый мышьякъ.

Измельченная и просѣянная мышьяковистая руда обжигается въ пламенныхъ печахъ, и пары, образующіеся при доступѣ воздуха, проводятся черезъ каналы (ловушки) въ камеры, находящіяся рядомъ, или одна надъ другою, въ такъ называемыхъ башняхъ, гдѣ пары мышьяковистой кислоты сгущаются въ порошокъ (ядовитая мука). Эта мука имѣетъ сѣрый цвѣтъ отъ примѣшанныхъ къ ней частицъ руды, металлическаго мышьяка и сѣрнистаго мышьяка. Для очищенія ядовитая мука подвергается вторичной возгонкѣ (раффинированію) и получается при этомъ въ стеклообразномъ или аморфномъ видоизмѣненіи. Мукою наполняютъ нѣсколько чугунныхъ котловъ, находящихся въ топкѣ, покрываютъ каждый котелъ (к) широкими желѣзными кольцами (барабанами) (a b c), а надъ ними желѣзнымъ колпакомъ (d), который имѣетъ сообщеніе посредствомъ трубы (e) съ камерою (f), въ которой пары мышьяковистой кислоты сгущаются и собираются въ видѣ бѣлаго порошка. Желѣзные котлы нагрѣваются и наконецъ накаливаются такъ, что сгущенная въ камерахъ въ видѣ порошка мышьяковистая кислота плавится и превращается въ безцвѣтное или желтоватое стекло. Это мышьяковое стекло дѣлается на воздухѣ мало по малу бѣлымъ и фарфоровиднымъ и поступаетъ въ торговлю подъ названіемъ бѣлаго мышьяка.

Свойства. Мышьяковистая кислота (мышьяковистый ангидридъ, бѣлый мышьякъ) имѣется въ торговлѣ въ видѣ бѣлаго порошка или въ кускахъ (Arsenicum album totum). Для фармацевтическаго употребленія

[1]) Не слѣдуетъ смѣшивать съ элементомъ „кобальтъ“. Co.

предписывается мышьякъ въ кускахъ, потому что въ порошкованномъ препаратѣ очень часто находятся гипсъ, тяжелый шпатъ и другіе бѣлые порошки. „Мышьякъ въ кускахъ“ образуетъ плотные, тяжелые, неимѣющіе запаха, на поверхности большею частію фарфоровидные, бѣлые комки, а на раковистомъ изломѣ — прозрачные стекловидные, причемъ въ стекловидной массѣ часто встрѣчаются фарфоровидные слои, такъ что изломъ получаетъ ахатообразный видъ. Стекловидные слои состоятъ изъ аморфной, фарфоровидные—изъ кристаллической трехокиси мышьяка. Аморфная, (стекловидная) модификація не измѣняется въ отсутствіи воздуха и влаги, также при сохраненіи подъ водою или спиртомъ, но превращается подъ вліяніемъ воздуха добровольно въ кристаллическую (фарфоровидную) форму, не измѣняя при этомъ своего химическаго состава. Кристаллическая (фарфоровидная) модификація превращается въ аморфную (стекловидную) при продолжительномъ кипяченіи съ водою или съ растворами солей, точка кипѣнія которыхъ находится выше 100° С.

Рис. 10. Октаэдры и тетраэдры мышьяковистаго ангидрида (послѣ возгонки). Увелич. въ 200 разъ.

Въ водѣ мышьяковистый ангидридъ растворимъ, но оба видоизмѣненія при этомъ относятся различно. Трудно растворимъ онъ въ спиртѣ, почти нерастворимъ въ эѳирѣ и хлороформѣ, довольно легко растворяется въ соляной кислотѣ, очень легко въ углекислыхъ и ѣдкихъ щелочахъ. Водный растворъ не имѣетъ кислой реакціи и вкусъ его не кислый, а сладковато-металлическій. Изъ насыщеннаго при кипѣніи раствора онъ выдѣляется въ видѣ правильныхъ, прозрачныхъ октаэдровъ, такимъ же образомъ и изъ солянокислаго раствора. При накаливаніи плавится и улетучивается при 200° въ видѣ бѣлыхъ паровъ, сгущающихся въ бѣлый порошокъ, состоящій изъ октаэдровъ и тетраэдровъ (рис. 10).

Разница между аморфнымъ и кристаллическимъ видоизмѣненіемъ, существуетъ преимущественно въ физическомъ отношеніи, а именно:

a) **аморфный мышьяковистый ангидридъ** (стекловидный). Уд. в. 3,7385. Растворяется въ 25 ч. холодной или 9 ч. кипящей воды или въ 94 ч. безводнаго спирта.

b) **кристаллическій мышьяковистый ангидридъ** (фарфоровидный). Уд. в. 3,699. Растворяется въ 80 ч. холодной воды или въ 400 ч. безводнаго спирта.

c) **регулярно-кристаллическій мышьяковистый ангидридъ.** Уд. в. 3,689; правильные кристаллы, получаемые изъ воднаго или солянокислаго раствора.

Мышьяковистый ангидридъ и его пары имѣютъ бѣлый цвѣтъ и не имѣютъ запаха. Но при прикосновеніи ихъ къ раскаленному углю происходитъ возстановленіе металлическаго мышьяка. $As_2O_3 + 3C = 3CO + As_2$. Послѣдній имѣетъ металлическій блескъ и улетучивается при накаливаніи. Его пары имѣютъ лимонножелтый цвѣтъ и явно

чесночный запахъ, даже при очень незначительномъ количествѣ. Появленіе паровъ считается самымъ существеннымъ признакомъ при опредѣленіи присутствія мышьяка, но слѣдуетъ остерегаться отъ вдыханія этихъ ядовитыхъ паровъ. Появленіе чесночнаго запаха нѣкоторыми приписывается образованію подокиси мышьяка (As O?), другіе утверждаютъ, что запахъ свойственъ самому мышьяку.

Химія. Трехокись мышьяка As_2O_3 имѣетъ какъ окись металлоида, кислотныя свойства, она принадлежитъ къ кислотнымъ ангидридамъ и должна имѣть научное названіе ангидрида мышьяковистой кислоты (мышьяковистаго ангидрида). Состоитъ изъ 75,76% металлическаго мышьяка и 24,24% кислорода. Гидратъ, соотвѣтствующій этому ангидриду, предполагаемая мышьяковистая кислота AsO_3H_3, намъ не извѣстенъ, но существуетъ по всей вѣроятности въ водномъ растворѣ трехокиси мышьяка. При выпариваніи воднаго раствора всегда получается ангидридъ, потому что гидратъ вѣроятно разлагается, выдѣляя воду.

$$2\,AsO_3H_3 = 3\,H_2O + As_2O_3.$$

Соли мышьяковистой кислоты образуются преимущественно изъ „метамышьяковистой кислоты“ AsO_2H, какъ напр. каліевая соль AsO_2K, нѣкоторыя, какъ напр. серебряная соль AsO_3Ag_3, получаются изъ „ортомышьяковистой кислоты“ AsO_3H_3.

Испытаніе. 1) Маленькое зернышко накаливаютъ на углѣ паяльнымъ пламенемъ. Долженъ появиться извѣстный чесночный запахъ. При томъ нагрѣваютъ не болѣе, чѣмъ обязательно требуется и остерегаются вдыхать ядовитые пары.

2) При накаливаніи съ углемъ въ стекляной трубочкѣ получается зеркальный, темно-бурый налетъ возстановленнаго мышьяка.

3) При накаливаніи смѣси бѣлаго мышьяка съ безводною уксуснонатріевою солью, образуется окись какодила, пары которой имѣютъ характерный, противный запахъ.

Всѣ эти реакціи служатъ только доказательствомъ присутствія мышьяка, но не относятся къ испытанію чистоты препарата. Также и слѣдующій опытъ имѣетъ лишь описывающее значеніе.

4) Въ 15 ч. кипящей и 60—80 ч. холодной воды бѣлый мышьякъ растворяется весьма медленно, образуя безцвѣтный растворъ. Для опредѣленія растворимости помѣщаютъ 0,5 g. измельченнаго мышьяка въ реактивную трубочку, прибавляютъ 7,5 ccm. воды, отмѣчаютъ на трубочкѣ уровень жидкости и вставляютъ въ водяную баню. Даже при совершенно чистомъ мышьякѣ процессъ растворенія можетъ иногда продолжаться 2 или 3 дня; испарившаяся во время нагрѣванія вода замѣняется по временамъ другою.

5) Бѣлый мышьякъ не долженъ содержать огнепостоянныхъ веществъ. 0,1—0,2 g. препарата помѣщаютъ въ трубочку и накаливаютъ надъ спиртовымъ пламенемъ. Мышьякъ возгоняется, и осаждается въ верхней, менѣе горячей части трубочки въ видѣ кристалловъ (рис. 10). Эти кристаллы, равно какъ и трубочку, разсматриваютъ лупою для того, чтобы убѣдиться, не осталось ли нелетучихъ веществъ, какъ гипса, талька, шпата и. т. д.

6) 1 g. мышьяка растворяютъ въ 10 g. амміака при нагрѣваніи; растворъ долженъ быть почти прозраченъ. Муть или осадокъ могутъ

произойти отъ окиси сюрьмы, гипса, мыла, талька, шпата. Къ остывшему раствору прибавляютъ 10 ccm. разведенной соляной кислоты. Происходящій при этомъ желтый цвѣтъ или мутность указываютъ на присутствіе сѣрнистаго мышьяка, нерѣдко встрѣчающагося въ бѣломъ мышьякѣ. За появленіемъ реакціи надо слѣдить сейчасъ-же, а также и черезъ нѣсколько часовъ.

7) Испытаніе содержимости. Бѣлый мышьякъ долженъ содержать не менѣе 99% чистаго ангидрида мышьяковистой кислоты. 0,5 g. испытуемаго порошка мышьяка и 4 g. двууглекаліевой соли обливаютъ 20 ccm. кипящей воды, нагрѣваютъ до растворенія и разбавляютъ остывшій растворъ до 100 ccm. 10 ccm. этого раствора отмѣряютъ пипеткою въ другую колбочку, прибавляютъ 5 капель раствора крахмала и титруютъ $^1/_{10}$-нормальнымъ растворомъ іода съ іодистымъ каліемъ (около 10 ccm.) до появленія синяго окрашиванія, болѣе не исчезающаго. Перемѣщеніе мышьяковистой кислоты съ іодомъ въ щелочномъ растворѣ происходитъ по уравненію:

$$\underset{(198)}{As_2O_3} + 2H_2O + \underset{(508)}{4J} = 4HJ + As_2O_5.$$

Такъ какъ 1 ccm. іоднаго раствора содержитъ=0,0127 g. іода, то этому количеству іода соотвѣтствуютъ ($508 : 198 = 0{,}0127 : x$; $x = 0{,}00495$) ровно 0,00495 g., слѣдовательно израсходованнымъ 10 ccm. раствора іода = 0,0495 g. мышьковистой кислоты. 0,05 g. препарата ($^1/_{10}$ часть 0,5 g.) были взяты для испытанія, изъ чего слѣдуетъ, что мышьяковистая кислота должна содержать по крайней мѣрѣ 99% As_2O_3.

8) 0,1 g. порошка бѣлаго мышьяка помѣщаютъ на часовое стеклышко, прибавляютъ нѣсколько капель крѣпкой сѣрной кислоты и нагрѣваютъ, осторожно передвигая взадъ и впередъ надъ пламенемъ спиртовой лампочки. При растореніи мышьяка сѣрная кислота не должна бурѣть (отъ присутствія органическихъ веществъ).

Отпускъ мышьяка. Мышьяковистая кислота отпускается въ растворахъ, въ порошкахъ и пилюляхъ. Растореніе производится вѣрнѣе и легче всего при нагрѣваніи въ реактивной трубочкѣ. Производить растореніе въ фарфоровой ступкѣ непрактично, потому что порошкованный мышьякъ очень трудно смачивается водою. При назначеніи въ порошкахъ мышьякъ растирается возможно мельче въ мышьяковой ступкѣ, потомъ тщательно растирается съ небольшимъ количествомъ vehiculi (напр. твердаго сахара), послѣ чего только примѣшивается остальная часть vehiculi. Для употребленія въ пилюльныхъ массахъ растираніе въ мельчайшій порошокъ производится такимъ же образомъ. Прежде чѣмъ приступить къ изготовленію рецепта, слѣдуетъ удостовѣриться по таблицѣ высшихъ пріемовъ, исполнено ли въ данномъ случаѣ требованіе закона и прибавленъ ли восклицательный знакъ въ случаѣ превышенія высшаго пріема. Дѣтямъ и подросткамъ, посланнымъ пацієнтами, не слѣдовало бы вовсе отпускать лѣкарство, содержащее мышьякъ. Отпускъ чистаго, бѣлаго мышьяка въ ручной продажѣ допускается только въ такомъ случаѣ, если свидѣтельство, по которому требуется препаратъ, указываетъ на техническое примѣненіе его. Повторенія мышьяковыхъ лѣкарствъ безъ спеціальной подписи врача воспрещены. Для отравленія насѣкомыхъ порошокъ мышьяка отпускается —разумѣется также только по свидѣтельству — подкрашенный ультрамариномъ, киноварью, угольнымъ порошкомъ и т. п.

Сохраненіе. Мышьяковистая кислота принадлежитъ къ сильнымъ ядамъ и сохраняется согласно требованію закона въ шкафу подъ замкомъ (буква А.) съ надписью „Arsenicalia“. Ключъ къ этому шкафу хранится у управляющаго аптекою. Въ томъ же помѣщеніи хранятся: фарфоровая ступка, лопатка, ложечка, ручные вѣсы, всѣ имѣющіе три креста и надпись „Arsenicum“, и служащіе исключительно при составленіи лѣкарствъ изъ мышьяка.

Фармакопея предписываетъ держать мышьяковистую кислоту въ кускахъ. Слѣдовательно, аптекарь долженъ выписать препаратъ въ кускахъ и приготовить изъ него порошокъ. При покупкѣ порошка дѣлается обязательнымъ выше указанное испытаніе и опредѣленіе содержанія мышьяковыстой кислоты посредствомъ титрованія.

Бѣлый мышьякъ, служащій для техническихъ цѣлей, сохраняется въ томъ же „ядовитомъ шкафу“ подъ буквою А, но посуда должна имѣть ясную надпись: „Arsenicum album venale“.

Порошкованіе бѣлаго мышьяка производится крайне осторожно. Небольшія количества, потребныя въ рецептурѣ, измельчаются просто въ ступкѣ. Но всетаки это никогда не дѣлается на рецептурномъ столѣ. На столъ въ лабораторіи разстилаютъ большой листъ темной бумаги и ставятъ на бумагу ступку и всѣ другіе нужные приборы. Мышьякъ опрыскиваютъ небольшимъ количествомъ 95% спирта, чтобы онъ не пылился; послѣ растиранія порошокъ высушиваютъ. По окончаніи работы убираютъ все, бумагу сжигаютъ, промываютъ столъ содою, споласкиваютъ ротъ и руки.

Аптекарю не слѣдуетъ порошковать болѣе значительныя количества мышьяка. Гораздо удобнѣе для техническихъ потребностей купить готовый порошокъ и изслѣдовать его согласно предписанію фармакопеи.

Примѣненіе. Лишь рѣдко употребляется мышьяковистая кислота какъ врачебное средство. Внутрь прописывается бо́льшею частью Фаулеровъ (Solutio Fowleri) растворъ. Снаружи мышьякъ употребляется какъ прижигающее, при ракѣ, волчанкѣ, фагеденическихъ язвахъ и для разрушенія зубной пульпы (умертвленіе нерва) вмѣстѣ съ морфіемъ и креозотомъ. И при наружномъ употребленіи можетъ наступать отравленіе вслѣдствіе всасыванія. Внутрь мышьякъ дается для оживленія обмѣна веществъ при различныхъ кожныхъ болѣзняхъ, именно при psoriasis'ѣ, далѣе, при тяжелыхъ случаяхъ перемежающейся лихорадки, гдѣ дѣйствіе хинина было безуспѣшно.

Высшій однократный пріемъ: $^1/_{12}$ грана=0,005 g.
Высшій суточный пріемъ: $^1/_3$ грана=0,02 g.

Болѣе высокія дозы признаются опасными, однако и значительно бо́льшія дозы при привычкѣ, могутъ переноситься безъ всякаго вреда.

Въ ветеринарной практикѣ мышьякъ еще много употребляется. Снаружи въ мазяхъ при разныхъ пораженіяхъ, въ отварѣ для удаленія гадовъ у домашнихъ животныхъ; но это примѣненіе довольно опасно и запрещается нѣкоторыми правительствами. Внутрь дается лошадямъ (по 0,1—0,2 g. pro die), которыя благодаря этому получаютъ здоровый видъ и гладкую шкуру. — Примѣненіе въ качествѣ яда отъ крысъ и мышей существенно уменьшилось съ введеніемъ въ употребленіе для этой же цѣли фосфора.

Въ техникѣ мышьякъ употребляется для фабрикаціи мышьяковой кислоты, швейнфуртской зелени, на стекляныхъ заводахъ для обезцвѣчиванія стекляныхъ сплавовъ, иногда для набиванія чучелъ, въ шляпномъ производствѣ для окраски шляпъ въ черный цвѣтъ. Растворъ мышьяка съ глицериномъ служитъ протравою (Mordant) въ ситцепечатномъ дѣлѣ. Растворомъ въ соляной кислотѣ пользуются, чтобы придавать сѣрый цвѣтъ аппаратамъ, сдѣланнымъ изъ латуни (у микроскоповъ etc.).

Самымъ вѣрнымъ противоядіемъ мышьяка, пока послѣдній не всасался, служитъ свѣжая водная окись желѣза съ магнезіею, какъ она содержится въ Antidotum Arsenici (№ 69). Прежде употребляли Ferrum hydricum in Aqua, затѣмъ известковую воду и жженую магнезію. Всѣ эти основанія служатъ противоядіемъ потому, что они образуютъ съ мышьяковистою кислотою нерастворимыя соли, которыя потомъ удаляются изъ желудка выполаскиваніемъ, рвотными и слабительными.

---

14. Acidum benzoïcum sublimatum.

Acidum benzoïcum e Benzoë paratum. Flores Benzoës. Бензойная или росноладонная кислота, приготовленная возгонкою бензойной смолы. Benzoësäure. Acide de benzoique. Acide de benzoin. Fleurs de benjoin. Benzoic acid. Flowers of benzoïn.

Исторія. Blaise de Vigenèer (1608) впервые получилъ бензойную кислоту возгонкою изъ бензойной смолы и далъ ей названіе бензойнаго цвѣта. Ehrenfried Hagedorn, нѣмецкій врачъ, приготовилъ въ 1671 г., смѣшивая бензойную настойку съ водою, дѣвье молоко (Magisterium Benzoës) и нашелъ въ отфильтрованной водѣ, вслѣдствіе медленнаго испаренія воды, кристаллы бензойной кислоты, которые онъ призналъ сходными съ Flores Benzoës. Эти кристаллы считались въ то время солью. Спустя 100 лѣтъ Lichtenberg опредѣлилъ эту соль, какъ самостоятельную растительную кислоту. Scheele въ 1775 г. сообщилъ о приготовленіи бензойной кислоты мокрымъ способомъ, извлекая бензойную смолу помощью известковой воды, и разлагая полученную бензойно-кальціевую соль соляной кислотою. Göttling употреблялъ въ 1781 г. вмѣсто извести угленатріевую соль. Въ наше время получаютъ бензойную кислоту химическимъ способомъ изъ гиппуровой кислоты, горько-миндальнаго масла, коричной кислоты, фталевой кислоты и т. д.

Происхожденіе. Въ самомъ большомъ количествѣ бензойную кислоту содержитъ бензойная смола, а именно 10—19%. Въ меньшемъ количествѣ она встрѣчается въ перуіанскомъ бальзамѣ, толутанскомъ бальзамѣ, стираксѣ, драконовой крови, въ смолѣ Xanthorrhoea hastilis, и нѣкоторыхъ другихъ смолахъ, въ бобровой струѣ и гнилой мочѣ. Изъ гиппуровой кислоты она образуется при гніеніи. Она находится въ значительномъ количествѣ въ брусничныхъ ягодахъ, часто въ замѣтныхъ слѣдахъ въ коричномъ маслѣ, звѣздчатомъ анисѣ, въ ванили, анрномъ корнѣ, девясильномъ корнѣ и бедренцѣ, въ сѣменахъ Evonymus Europaeus L. (фрукты бересклета употреблялись раньше противъ чесотки), въ Anthoxanthum odoratum L. (содержащій также и кумаринъ) въ Asperula odorata L. (считается хорошимъ средствомъ отъ сердцебіенія). Бензойная кислота имѣетъ гораздо большее распространеніе въ растительномъ царствѣ, чѣмъ вообще предполагается; она встрѣчается напр. почти во всѣхъ луговыхъ травахъ. Изъ горькоминдальнаго масла, бензойнаго алдегида, коричной кислоты, нафталина, кумола, стирола, протеиновыхъ веществъ и т. д. бензойная кислота получается окисленіемъ.

Тортовые сорта. Имѣющіеся въ торговлѣ сорта бензойной кислоты можно распредѣлить по ихъ происхожденію слѣдующимъ образомъ:

1) Бензойная кислота изъ бензойной смолы, а именно: a) полученная сухимъ способомъ (возгонкою); b) мокрымъ способомъ (извлеченіемъ щелочами).

2) Бензойная кислота изъ мочи. Смотря по тому, была ли взята лошадиная или бычачья моча, различали два сорта бензойной кислоты изъ мочи, смотря по происхожденію.

3) Синтетическая или искусственная бензойная кислота. Подъ этимъ названіемъ подразумѣваютъ всѣ сорта, полученные искусственнымъ образомъ, энергическимъ химическимъ дѣйствіемъ на разныя производныя бензола, какъ толуолъ, нафталинъ и т. д.

Относительно химической чистоты этихъ разныхъ сортовъ отмѣчается слѣдующее: самой чистою бензойной кислотою представляется, несомнѣнно, приготовленная химическимъ путемъ или синтетическая кислота. Очень близко къ ней стоитъ кислота изъ мочи. Препаратъ Фармакопеи не есть чистая бензойная кислота, а напротивъ, содержащая значительныя примѣси ароматныхъ продуктовъ возгонки бензойной смолы.

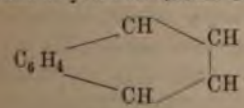
Искусственная бензойная кислота получается подходящею обработкой многочисленныхъ производныхъ бензола. Изъ способовъ, предложенныхъ или находящихся въ употребленіи, упомянемъ слѣдующіе:

1) Бензойная кислота изъ хлористаго бензила (способъ Lunge и Petri). Толуолъ превращается дѣйствіемъ на него хлора въ хлористый бензилъ,

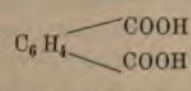
$$\underset{\text{толуолъ}}{C_6H_5.CH_3} + Cl_2 = HCl + \underset{\text{хлористый бензилъ.}}{C_6H_5.CH_2Cl}$$

и послѣдній окисляется въ бензойную кислоту нагрѣваніемъ съ разведенною азотной кислотою. Но способъ этотъ оказался неудобнымъ для практическаго примѣненія.

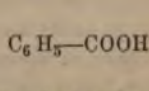
2) Бензойная кислота изъ нафталина. Извѣстный дешевый нафталинъ превращается въ фталевую кислоту нагрѣваніемъ съ азотной кислотою. Приготовляютъ кальціевую соль фталевой кислоты и нагрѣваютъ послѣднюю съ равнымъ частичнымъ вѣсомъ гидрокиси кальція до 330—350° при чемъ получаются бензойнокальціевая и углекальціевая соли.



нафталинъ



фталевая кислота



бензойная кислота.

3) Изъ трихлористаго бензила. Въ кипящій и освѣщенный толуолъ пропускаютъ хлоръ, пока не прекратится прибавленіе вѣса. Тогда образуется трихлористый бензилъ $C_6H_5CH_2 + 3Cl_2 = 3HCl + C_6H_5CCl_3$. Этотъ послѣдній превращается въ бензойную кислоту кипяченіемъ съ водою подъ давленіемъ.

$$C_6H_5.CCl_3 + 2H_2O = 3HCl + C_6H_5CO_2H.$$

По этому способу приготовляется въ наше время бо́льшая часть искусственной бензойной кислоты. Замѣчательно при этомъ то обстоятельсто, что при хлорованіи толуола, только при кипѣніи и подъ дѣйствіемъ свѣта, хлоръ поступаетъ въ боковую цѣпь [1]) толуола. Но и при соблюденіи всѣхъ предосторожностей образуются рядомъ съ чистымъ трихлористымъ бензиломъ всегда небольшія количества хлорозамѣщенныхъ трихлористаго бензила, напр. $C_6H_4Cl.CCl_3$, изъ которыхъ получается бензойная кислота съ примѣсями хлора. Вслѣдствіе того полученная по описанному способу бензойная кислота всегда содержитъ хлоръ, т. е. примѣси хлоробензойной кислоты. Въ прейскурантахъ этотъ препаратъ помѣщается подъ названіемъ: „Acidum benzoïcum e Toluolo“.

4) Бензойная кислота изъ мочи. Въ мочѣ травоядныхъ животныхъ, быковъ и лошадей довольно часто встрѣчается одно изъ производныхъ бензойной кислоты: бензоиламидоуксусная кислота или бензоилгликоколъ, имѣющее еще названіе „гиппуровой кислоты“ съ формулою $CH_2NH(C_6H_5CO).COOH$. При энергичной обработкѣ кислотами или щелочами, гиппуровая кислота расщепляется, принимая воду, на амидоуксусную кислоту (т. е. гликоколъ) и бензойную кислоту.

$$CH_2NH.(C_6H_5CO)COOH + H_2O = CH_2NH_2.COOH + C_6H_5.COOH.$$

[1]) На холодѣ, въ присутствіи іода и въ темнотѣ хлоръ вступаетъ въ бензольное ядро, образуя хлорозамѣщеніе толуола, напр. $C_6H_4Cl.CH_3$.

Для полученія бензойной кислоты изъ мочи, собираютъ мочу травоядныхъ животныхъ, нейтрализуютъ угленатріевою солью, если она имѣетъ кислую реакцію, и выпариваютъ до $^1/_3$ или $^1/_4$ ея первоначальнаго объема. Затѣмъ оставляютъ на сутки въ покоѣ, фильтруютъ, подкисляютъ соляною кислотою для освобожденія гиппуровой кислоты, подогрѣваютъ еще разъ и оставляютъ смѣсь на 1 или 2 дня въ прохладномъ мѣстѣ. Выдѣлившіеся кристаллы состоятъ изъ гиппуровой кислоты. Они собираются и послѣ промыванія, еще сырыми, нагрѣваются съ крѣпкою соляною кислотою и полученный растворъ оставляется въ покоѣ послѣ 15 минутнаго кипяченія. Теперь выдѣляющіеся кристаллы бензойной кислоты имѣютъ желтоватый цвѣтъ, но могутъ быть очищаемы a) обработкою ихъ съ животнымъ углемъ, b) нагрѣваніемъ съ сильно разведенною соляною кислотою, c) превращеніемъ въ известковую соль и выдѣленіемъ изъ послѣдней соляною кислотою, d) перегонкою съ водяными парами.

Полученная такимъ образомъ бензойная кислота имѣетъ мочевой запахъ, она содержитъ соединенія азота и выдѣляетъ амміакъ при нагрѣваніи съ раствовомъ ѣдкаго кали или натра. Для врачебныхъ цѣлей нельзя употреблять бензойную кислоту изъ мочи; въ прейскурантахъ она находится подъ названіемъ „Acidum benzoicum ex urina“.

Бензойная кислота изъ смолы. A. Приготовленная мокрымъ путемъ. Бензойная кислота находится въ смолѣ въ готовомъ видѣ и большею частію въ свободномъ состояніи, вслѣдствіе чего ее не трудно выдѣлить оттуда, напр. превращеніемъ въ легко растворимую соль, обрабатывая ее съ щелочами и выдѣляя изъ такого раствора посредствомъ болѣе сильныхъ кислотъ.

Гасятъ 1 ч. извести и прибавляютъ столько воды, чтобы получилась жидкая кашица; потомъ просѣваютъ въ известковую кашу 4 ч. измельченной бензойной смолы, не содержащей коричной кислоты и оставляютъ смѣсь, часто помѣшивая, на нѣсколько дней въ тепломъ мѣстѣ. По истеченіи этого времени прибавляютъ 50 ч. теплой воды, тщательно смѣшиваютъ и кипятятъ, пока не выпарится около $^1/_3$ ч. воды. Затѣмъ пропускаютъ еще горячую жидкость сквозь колаторку, кипятятъ остатокъ еще разъ съ 25 ч. воды и снова процѣживаютъ. Кипяченіе повторяется еще третій разъ съ 25 ч. воды. Жидкости собираются вмѣстѣ, имъ даютъ отстояться, выпариваютъ до 40 частей и фильтруютъ послѣ совершеннаго охлажденія. Къ совершенно остывшему филитрату медленно прибавляютъ соляную кислоту, смѣшивая, пока не перестанетъ выдѣляться бензойная кислота. Спустя сутки выдѣлившаяся бензойная кислота собирается и послѣ обработки съ животнымъ углемъ перекристаллизовывается изъ кипящей воды. Употреблять угленатріевую соль вмѣсто известковаго молока не совѣтуютъ.

Полученная такимъ способомъ бензойная кислота не есть оффициальный препаратъ. Въ прейскурантахъ она находится подъ названіемъ „Acidum benzoicum e resina praecipitatum“. Приготовленіе кислоты мокрымъ способомъ имѣетъ то преимущество передъ возгонкою, что бензойной кислоты получается больше, чѣмъ въ послѣднемъ случаѣ. Но препаратъ не имѣетъ того ароматнаго запаха кислоты, полученной возгонкою. Если хотятъ смолу, оставшуюся послѣ возгонки бензойной кислоты употреблять для полученія кислоты мокрымъ способомъ, то берутъ на 1 ч. ѣдкой извести 5—6 ч. смолистыхъ остатковъ. Приготовленная мокрымъ способомъ бензойная кислота оставляетъ при сожженіи всегда немного золы.

B. Приготовленная возгонкою. Этотъ препаратъ помѣщенъ въ фармакопею.

Необходимо, чтобы препаратъ фармакопеи былъ приготовленъ изъ смолы, не содержащей коричной кислоты, въ чемъ слѣдуетъ удостовѣ

риться, прежде чѣмъ приступить къ обработкѣ смолы. Для этого дигерируютъ 5 g. хорошей пробы изъ порошкованной смолы съ горячимъ растворомъ 1,3 g. кристаллической угленатріевой соли въ 15 g. воды въ продолженіе часа, фильтруютъ по охлажденіи и осаждаютъ изъ фильтрата бензойную кислоту прибавленіемъ разведенной сѣрной кислоты. Промытые кристаллы обливаются въ пробиркѣ сильнымъ растворомъ марганцовокаліевой соли и слегка закрытая трубочка вставляется въ водяную баню. Не должно получаться запаха горькоминдальнаго масла. См. испытаніе.

Пинангскій или Суматрскій росной ладанъ всегда содержитъ коричную кислоту. Сіамскій бензой обыкновенно свободенъ отъ послѣдней. Полученіе бензойной кислоты, соотвѣтствующей требованіямъ фармакопеи, невозможно изъ смолы, содержащей коричную кислоту. Фракціонированною возгонкою не удается отдѣлить болѣе летучую бензойную кислоту отъ туго летучей коричной, и очисткою мокрымъ способомъ (окисленіемъ азотною кислотою или марганцовокаліевою солью) хотя и удается освободить первую отъ нежелательной примѣси, т. е. превратить ее въ бензойную, но въ такомъ случаѣ препаратъ уже не будетъ тотъ, который требуется фармакопеею.

Для приготовленія бензойной кислоты берутъ дешевую Сіамскую бензойную смолу (in sortis, in massis), а не дорогую, содержащую молочно-бѣлыя миндалины. Возгонкою получается при не очень высокой температурѣ только $^2/_3$ всего количества бензойной кислоты, находящейся въ смолѣ. Если повышаютъ температуру, для достиженія болѣе значительнаго количества кислоты, то получается препаратъ съ непріятнымъ запахомъ. Обязательно при этомъ порошковать обрабатываемую бензойную смолу, выбирать остатки корки и дерева и передъ возгонкою порошокъ просушивать. Для увеличенія количества добываемой кислоты можно возгонку прекратить черезъ 3—4 часа, остывшую смолу смѣшивать съ пескомъ (не содержащимъ известь! потому что въ такомъ случаѣ получился бы бензолъ) и вторично подвергать возгонкѣ. Чтобы получить хорошіе кристаллы бензойной кислоты, является необходимымъ, производить охлажденіе паровъ медленно и равномѣрно. Операція поэтому не производится въ прохладномъ помѣщеніи съ сквознымъ вѣтромъ, и тщательно наблюдается надлежащая температура при возгонкѣ.

Рис. 11. Небольшое приспособленіе для возгонки бензойной кислоты.

Приготовленіе. Для полученія бензойной кислоты въ небольшомъ количествѣ, напр. при обученіи учениковъ, помѣщаютъ въ тиглѣ (a) изъ чугуна или кровельнаго желѣза, вышиною 4—5 cm. и шириною около 20 cm., около 2—3 cm. толстый слой крупнаго порошка просушенной бензойной смолы, покрываютъ тигль листомъ (o) фильтровочной бумаги, продырявленной во многихъ мѣстахъ тонкою иголкою и приклеенной къ краю тигля крахмальнымъ клейстеромъ. Надъ бумагою вставляютъ колпакъ (c), склеенный изъ крѣпкой бумаги и привязанный ниткою (d). Это приспособленіе помѣщается въ песчаную баню, напр. на горячую плиту, покрытую не очень толстымъ слоемъ песка. Вокругъ тигля насыпаютъ побольше песку; въ песокъ можно вставить термометръ. Нагрѣваніе песка регулируется такъ, чтобы температура держалась около 160—180°.

При значительномъ повышеніи температуры надъ 180°, бензойная кислота принимаетъ желтый цвѣтъ и пригорѣлый запахъ. Черезъ 5—6 часовъ возгонка окончена; аппаратъ осторожно разбирается и собираются находящіеся въ бумажномъ колпакѣ кристаллы бензойной кислоты. Листъ продырявленной бумаги надъ тиглемъ препятствуетъ кристалламъ кислоты падать обратно въ тигль: но съ другой стороны, онъ представляетъ то неудобство, что поглащаетъ значительное количество кислоты въ парообразномъ и сплавленномъ видѣ, вслѣдствіе чего, разумѣется, уменьшается количество добытой кислоты.

Starting (Arch. Pharm. 1889. 410) предлагаетъ слѣдующее приспособленіе для приготовленія въ небольшомъ количествѣ: Ящикъ $2^3/_4$ фута длиною, 1 футъ шириною и 1 футъ глубиною, оклеивается внутри бѣлою глянцевитою бумагою, если стѣнки его не выстроганы. Крышка и щели заклеиваются снаружи. Въ продольномъ боку ящика вырѣзывается круглое отверстіе, соотвѣтствующее возгонному сосуду. Возгоннымъ сосудомъ служитъ полушарообразная чашка изъ штампованнаго кровельнаго желѣза. Въ ней помѣщаютъ около 50 g. порошкованной и просушенной бензойной смолы и вставляютъ верхній конецъ въ ящикъ, приблизительно на $^1/_2$ дюйма. Въ ящикѣ, на 2—3 дюйма выше отверстія возгоннаго сосуда кладутъ рамку съ продырявленною фильтровочною бумагою, чтобы бензойная кислота не падала обратно въ сосудъ. Перегонный сосудъ нагрѣвается небольшею спиртовою лампочкою, еще лучше

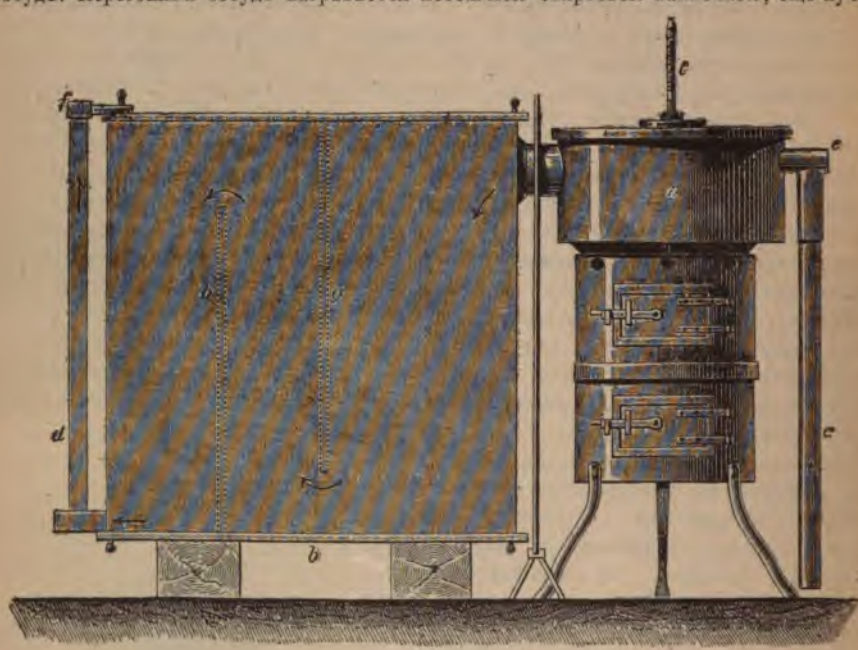


Рис. 12. Аппаратъ Hager'a для приготовленія бензойной кислоты ($^1/_{50}$ лин. увеличенія).

въ песчаной банѣ при 160—180°. По истеченіи 5—6 часовъ даютъ остыть, вынимаютъ осторожно возгонный сосудъ, выскабливаютъ изъ него смолистый остатокъ и наполняютъ новымъ количествомъ бензойной смолы. Изъ ящика вынимается бензойная кислота послѣ цѣлаго ряда (12—15) отдѣльныхъ операцій, произведенныхъ одна за другою. Получается около 25% кислоты.

Собранная при отдѣльныхъ операціяхъ бензойная кислота всегда тщательно смѣшивается между собою, потому что отдѣльныя порціи не всегда выходятъ одинаковыми.

Приготовленіе смолистой бензойной кислоты въ большихъ размѣрахъ. Назначенный для этого производства аппаратъ имѣетъ различающуюся отъ первыхъ конструкцію. Онъ состоитъ изъ жестяной коробки (a), т. е. кастрюлеобразнаго сосуда вышиною въ 10—12 cm. и шириною въ 25—30 cm. Въ крышкѣ этого сосуда находится отверстіе, въ которое вставленъ термометръ (t) черезъ пробку. Коробка

(a) представляетъ песчаную баню, потому что дно ея покрыто 1 cm. толстымъ слоемъ сухого песку, и на песокъ поставленъ желѣзный тигелеобразный сосудъ, край котораго достигаетъ отверстія трубы, посредствомъ которой желѣзная коробка соединена съ возгоннымъ ящикомъ (b). Стѣнки тигелеобразнаго сосуда отстоятъ отъ стѣнокъ коробки на 0,4—0,5 cm., и полученный такимъ образомъ промежутокъ наполняется сухимъ, чистымъ пескомъ, а тигелеобразный сосудъ до половины или до $^3/_4$ порошкованною бензойною смолою, хорошо просушенною въ теченіе одной недѣли надъ негашенною известью.

Посредствомъ желѣзной трубки коробка соединяется съ возгоннымъ ящикомъ (b), изъ дерева, оклеенымъ глянцовитою бумагою и имѣющимъ внутри двѣ неполныя промежуточныя стѣнки (h и g) и трубку (d f), черезъ которыя производится тяга по направленію стрѣлокъ. Противъ отверстія соединительной трубы находится въ коробкѣ (a) другая труба (e), въ которую вставлена воздушная труба (e c). Эта воздушная труба поддерживаетъ слабую тягу черезъ коробку и возгонный ящикъ, переводя пары кислоты изъ коробки въ ящикъ. Дѣло работника, слѣдить за тѣмъ, чтобы сила тяги не превышала дѣйствительную надобность. Послѣдняя регулируется посредствомъ куска

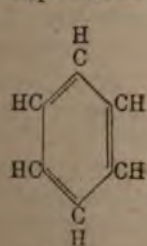
Рис. 13. Труба для проведенія воздуха.

Рис. 14. Тигелеобразный сосудъ.

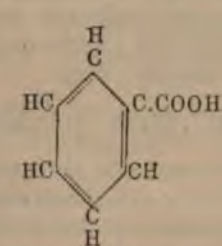
резиновой трубки и зажима. Воздухъ, поступающій въ коробку, не долженъ быть холоденъ и сыръ. Для устраненія того и другого, приставляютъ стеклянную трубку съ кусками пемзы, пропитанными крѣпкою сѣрною кислотою и вставляютъ въ средину трубы мѣдную или желѣзную трубку, которую можно накаливать спиртовымъ или газовымъ пламенемъ. Сообщительная труба между коробкою и ящикомъ дѣлается обязательно изъ желѣзной жести и прикрѣпляется къ ящику, причемъ конецъ трубы внутри ящика согнутъ кольцеобразно и привинченъ къ стѣнкамъ ящика. Мѣсто соединенія трубы съ коробкою замазывается глиною.

Термометръ достигаетъ почти середины коробки и, показывая температуру 130—140°, соотвѣтствуетъ жару 150—160° въ сплавленной смолѣ. Желательно незначительное нагрѣваніе ящика, которое и достигается близостью печки. Если стѣнка ящика на печной сторонѣ нагрѣвается выше 60°, то ящикъ отгораживается отъ печки поставленными между ними досками. Помѣщеніе, въ которомъ производится операція, должно имѣть 20—25° и содержать сухой воздухъ.

Химія. Бензойная кислота имѣетъ формулу $C_7H_6O_2$ или $C_6H_5.COOH$. Она получается изъ бензола при замѣщеніи одного H-атома бензольнаго ядра группою карбоксила COOH.



бензолъ.



бензойная кислота.

Названіе свое она получила благодаря тому, что была приготовлена впервые изъ бензойной смолы, между тѣмъ какъ бензолъ имѣетъ свое названіе отъ того, что онъ былъ полученъ изъ бензойной смолы

или бензойной кислоты, перегонкою ихъ съ ѣдкою известью (Oleum Benzoës—Benzolum).

Она получается теоретически очень просто, посредствомъ окисленія, изъ всѣхъ тѣхъ производныхъ бензола, въ которыхъ одинъ H-атомъ бензола замѣщенъ остаткомъ углеводородовъ жирнаго ряда. Именно при окисленіи каждый такой остатокъ, образующій боковую цѣпь бензольнаго ядра, каковъ бы онъ не былъ, превращается всегда въ карбоксиловую группу. Такимъ образомъ бензойная кислота получается окисленіемъ:

Бензиловаго спирта	$C_6H_5 . CH_2 . OH$	—	$C_6H_5 . COOH$.
Бензойнаго алдегида	$C_6H_5 . CHO$	—	$C_6H_5 . COOH$.
Толуола	$C_6H_5 . CH_3$	—	$C_6H_5 . COOH$.
Стирола	$C_6H_5 — CH = CH_2$	—	$C_6H_5 . COOH$.
Коричной кислоты	$C_6H_5 CH = CH — COOH$	—	$C_6H_5 . COOH$.

На этой реакціи основанъ практически важный способъ полученія бензойной кислоты изъ толуола (трихлористаго бензила, см. выше) и превращеніе коричной кислоты въ бензойную. — Синтетически она можетъ быть получаема нагрѣваніемъ бензола съ хлористымъ алюминіемъ и углекислотою:

$$C_6H_6 + CO_2 = C_6H_5 . COOH.$$

Бензойная кислота содержитъ только одну группу карбоксила COOH, вслѣдствіе чего она и представляется какъ одноосновная кислота, при этомъ довольно крѣпкая. Она разлагаетъ напр. легко соли углекислоты въ водномъ растворѣ. Соли бензойной кислоты почти всѣ нормальныя, т. е. соотвѣтствующія формулѣ $C_6H_5 . COOM$, въ которой M представляетъ одноатомный металлъ. Онѣ получаются или насыщеніемъ бензойной кислоты щелочами, напр. бензойнонатріевая соль изъ угленатріевой соли и бензойной кислоты, амміачная соль изъ амміака и бензойной кислоты, или перемѣщеніемъ, какъ напр. свинцовая, желѣзная и серебряная соли. Соли бензойной кислоты почти всѣ хорошо кристаллизуются, а также и растворяются въ водѣ или спиртѣ.

Трудно растворяются въ водѣ или въ нейтральныхъ жидкостяхъ серебряная соль (бѣлая), свинцовая соль (бѣлая) и желѣзная соль (коричневая).

Со спиртами бензойная кислота образуетъ эѳиры, напр. съ этиловымъ спиртомъ этиловый эѳиръ бензойной кислоты $C_6H_5 . COOC_2H_5$. Эѳиры получаются, легче всего, дѣйствіемъ хлорангидрида бензойной кислоты на спирты, напр.

$$C_6H_5 . CO Cl + C_2H_5 OH = HCl + C_6H_5 . CO_2 C_2H_5.$$

Окисляющія вещества на бензойную кислоту мало дѣйствуютъ (поэтому она можетъ быть очищаема нагрѣваніемъ съ разведенною азотною кислотою или марганцовокаліевою солью), энергическими возстановляющими средствами она превращается въ бензойный алдегидъ и далѣе въ бензиловый спиртъ. — Характеристичными реакціями бензойная кислота относительно бѣдна. Кромѣ ниже указанныхъ физическихъ свойствъ и коричневаго цвѣта желѣзной соли, главною реакціею считается та, при которой кислота при перегонкѣ съ гашеною известью переходитъ въ

бензолъ, узнаваемый уже въ самомъ незначительномъ количествѣ при превращеніи въ нитробензолъ. Конечно, бензолъ получается также и при подобномъ же дѣйствіи на другія свои производныя.

Свойства чистой бензойной кислоты. Чистая бензойная кислота образуетъ безцвѣтныя, блестящія, гибкія, непрозрачныя, не имѣющія запаха иголки, плавящіяся при 120°, перегоняющіяся при 250°, но возгоняющіяся уже значительно ниже своей точки кипѣнія. Чистая бензойная кислота не плавится подъ горячею водою, незначительныя примѣси постороннихъ веществъ ей придаютъ это свойство и дѣлаютъ ее также легче растворимою въ водѣ. Съ водяными парами бензойная кислота легко улетучивается, вслѣдствіе чего ее можно очищать перегонкою съ водяными парами. Она растворяется въ 500 ч. холодной (при 15°) или въ 17 ч. кипящей воды, въ 2 ч. спирта или въ 3 ч. эѳира, а также легко въ хлороформѣ, бензолѣ, сѣроуглеродѣ, въ жирныхъ и эѳирныхъ маслахъ.

Свойства бензойной кислоты фармакопеи. Препаратъ фармакопеи не представляетъ чистой бензойной кислоты, а пропитанной ароматическими продуктами возгонки бензойной смолы. Если соблюдаютъ температуру 160—180° при приготовленіи ея, то бензойная кислота вполнѣ соотвѣтствуетъ требованіямъ фармакопеи:

Непосредственно послѣ возгонки она является въ видѣ бѣловатыхъ пластинокъ или игольчатыхъ кристалловъ съ шелковистымъ блескомъ, которые мало-по-малу, а скорѣе подъ дѣйствіемъ свѣта, дѣлаются желтоватыми или свѣтлобурыми. Уд. в. 1,337. Они имѣютъ раздражающій и кисловатый вкусъ и пріятный пригорѣлый запахъ, напоминающій ваниль и бензойную смолу. Мелкіе кристаллики раздражаютъ слизистую оболочку носа и вызываютъ чиханіе.

Растворяется бензойная кислота въ 640 ч. воды при 0°, въ 372 ч. при 15° (чистая въ 500 ч.), потому что, какъ уже сказано, постороннія примѣси способствуютъ растворимости; гораздо легче (въ 15 ч.) въ кипящей водѣ, легко въ спиртѣ, въ эѳирѣ и хлороформѣ и улетучивается съ водяными парами. Если къ кипящей водѣ прибавлять больше бензойной кислоты, чѣмъ она въ состояніи растворить, напр. 0,5—0,6 g. бензойной кислоты къ 5 ccm. воды, то нерастворенная часть плавится въ желтоватую или бурую жидкость, которая собирается на днѣ стклянки (чистая бензойная кислота не плавится подъ водою). При охлажденіи водный растворъ застываетъ въ кристаллическую массу, также застываетъ и нерастворившаяся часть.

Сравнивая эти данныя съ данными для чистой бензойной кислоты, ясно видна разница, существующая между чистымъ препаратомъ и препаратомъ фармакопеи.

Испытаніе. Способы испытанія, предписанные фармакопеею, должны доказать, что бензойная кислота, во первыхъ, приготовлена дѣйствительно изъ хорошей бензойной смолы, и во вторыхъ, что она не содержитъ никакихъ примѣсей и постороннихъ веществъ.

1) Бензойная кислота должна образовать пластинки или игольчатые кристаллы бѣлаго или желтоватаго цвѣта. Такой препаратъ получается возгонкою смолы при температурѣ, не выше 200°. Она буреетъ отъ времени, воздуха и свѣта. Далѣе требуется, чтобы бензойная кислота имѣла пріятный бензойный и пригорѣлый запахъ, свойственный именно кислотѣ, приготовленной изъ Сіамской бензойной смолы. Наконецъ, она не должна

имѣть мочевого запаха и содержать гиппуровой кислоты. Поэтому бензойная кислота не должна употребляться синтетическая или приготовленная изъ мочи.

2) Въ сухую пробирную трубочку помѣщаютъ около 0,2 g. бензойной кислоты и нагрѣваютъ осторожно надъ слабымъ пламенемъ; бензойная кислота при этомъ плавится, превращаясь въ желтую, прозрачную жидкость и потомъ возгоняется безъ остатка. Этотъ опытъ производится такъ, что сперва сплавляютъ пробу, держа трубочку въ рукѣ. Затѣмъ, чтобы удобнѣе было слѣдить за ходомъ возгонки, укрѣпляютъ пробирку въ штативѣ въ наклонномъ положеніи и ставятъ подъ пробирку небольшое пламя, такъ, чтобы кислота не кипѣла, но только медленно выпаривалась. Не должно послѣ улетучиванія кислоты оставаться бурой массы. Значительная примѣсь воды стала бы замѣтною появленіемъ водяныхъ паровъ въ трубочкѣ. Если усилить нагрѣваніе до кипѣнія кислоты, то бурый остатокъ можетъ значительно увеличиваться. На примѣси минеральныхъ веществъ, а также и сахара, узнаваемаго по извѣстному запаху при сожиганіи, испытуютъ, лучше всего, накаливаніемъ на платиновой пластикѣ.

3) При смѣшеніи 20 ccm., насыщеннаго на холодѣ, воднаго раствора бензойной кислоты съ 1 ccm. нормальнаго раствора ѣдкаго кали и 5 каплями хлорнаго желѣза, образуется красноватый осадокъ, а отъ прибавленія свинцоваго уксуса—желтый. Это испытаніе, указывающее на тѣ свойства бензойной кислоты изъ смолы, которыя ее отличаютъ отъ другихъ, чистыхъ сортовъ, требуетъ болѣе подробнаго объясненія. При прибавленіи хлорнаго желѣза къ водному раствору чистой бензойной соли, получается желтый осадокъ бензойножелѣзной соли. Тотъ же растворъ даетъ съ свинцовымъ уксусомъ совершенно бѣлый осадокъ. Если прибавить къ раствору бензойной соли сперва хлорное желѣзо, а затѣмъ свинцовый уксусъ, то желтый желѣзный осадокъ получаетъ болѣе свѣтлый цвѣтъ, вслѣдствіе примѣшаннаго къ нему теперь бѣлаго осадка бензойносвинцовой соли. При буквальномъ исполненіи предписанія фармакопеи, обыкновенно не удается произвести вышеописанныя явленія. Если напр. растираютъ 0,5 g. бензойной кислоты съ 100 ccm. холодной воды, оставляютъ смѣсь на нѣсколько часовъ при частомъ взбалтываніи, потомъ фильтруютъ сквозь сухой фильтръ и прибавляютъ къ 50 ccm. фильтрата 1 ccm. нормальнаго раствора ѣдкаго кали, то слабожелтоватый фильтратъ принимаетъ болѣе желтый цвѣтъ. При испытаніи съ лакмусовою бумагою можно убѣдиться, что онъ еще имѣетъ кислую реакцію. Эти 50 ccm. раствора содержатъ (основываясь на растворимости 1 : 370) 0,1351 g. бензойной кислоты. Находящіеся въ 1 ccm. раствора ѣдкаго кали 0,056 g. KOH могутъ насыщать только 0,122 g. бензойной кислоты. Если къ этому кислому раствору прибавляютъ хлорное желѣзо, то получается осадокъ, имѣющій грязный цвѣтъ, оттѣнокъ котораго трудно поддается описанію, между тѣмъ какъ съ свинцовымъ уксусомъ получается почти бѣлая соль. Если прибавляютъ къ другой части раствора сперва хлорное желѣзо, а потомъ свинцовый уксусъ, то получаются цвѣтные осадки, окрашены различно, смотря по обстоятельствамъ, имѣющимъ мѣсто при осажденіи, но только не цвѣта, упоминаемые фармакопеею. Указанія фармакопеи совершаются только въ такомъ случаѣ, если берутъ для производства реакціи слабощелочный растворъ бензойной соли: отмѣряютъ пипет-

бензолъ, узнаваемый уже въ самомъ незначительномъ количествѣ при превращеніи въ нитробензолъ. Конечно, бензолъ получается также и при подобномъ же дѣйствіи на другія свои производныя.

Свойства чистой бензойной кислоты. Чистая бензойная кислота образуетъ безцвѣтныя, блестящія, гибкія, непрозрачныя, не имѣющія запаха иголки, плавящіяся при 120°, перегоняющіяся при 250°, но возгоняющіяся уже значительно ниже своей точки кипѣнія. Чистая бензойная кислота не плавится подъ горячею водою, незначительныя примѣси постороннихъ веществъ ей придаютъ это свойство и дѣлаютъ ее также легче растворимою въ водѣ. Съ водяными парами бензойная кислота легко улетучивается, вслѣдствіе чего ее можно очищать перегонкою съ водяными парами. Она растворяется въ 500 ч. холодной (при 15°) или въ 17 ч. кипящей воды, въ 2 ч. спирта или въ 3 ч. эѳира, а также легко въ хлороформѣ, бензолѣ, сѣроуглеродѣ, въ жирныхъ и эѳирныхъ маслахъ.

Свойства бензойной кислоты фармакопеи. Препаратъ фармакопеи не представляетъ чистой бензойной кислоты, а пропитанной ароматическими продуктами возгонки бензойной смолы. Если соблюдаютъ температуру 160—180° при приготовленіи ея, то бензойная кислота вполнѣ соотвѣтствуетъ требованіямъ фармакопеи:

Непосредственно послѣ возгонки она является въ видѣ бѣловатыхъ пластинокъ или игольчатыхъ кристалловъ съ шелковистымъ блескомъ, которые мало-по-малу, а скорѣе подъ дѣйствіемъ свѣта, дѣлаются желтоватыми или свѣтлобурыми. Уд. в. 1,337. Они имѣютъ раздражающій и кисловатый вкусъ и пріятный пригорѣлый запахъ, напоминающій ваниль и бензойную смолу. Мелкіе кристаллики раздражаютъ слизистую оболочку носа и вызываютъ чиханіе.

Растворяется бензойная кислота въ 640 ч. воды при 0°, въ 372 ч. при 15° (чистая въ 500 ч.), потому что, какъ уже сказано, постороннія примѣси способствуютъ растворимости; гораздо легче (въ 15 ч.) въ кипящей водѣ, легко въ спиртѣ, въ эѳирѣ и хлороформѣ и улетучивается съ водяными парами. Если къ кипящей водѣ прибавлять больше бензойной кислоты, чѣмъ она въ состояніи растворить, напр. 0,5—0,6 g. бензойной кислоты къ 5 ccm. воды, то нерастворенная часть плавится въ желтоватую или бурую жидкость, которая собирается на днѣ стклянки (чистая бензойная кислота не плавится подъ водою). При охлажденіи водный растворъ застываетъ въ кристаллическую массу, также застываетъ и нерастворившаяся часть.

Сравнивая эти данныя съ данными для чистой бензойной кислоты, ясно видна разница, существующая между чистымъ препаратомъ и препаратомъ фармакопеи.

Испытаніе. Способы испытанія, предписанные фармакопеею, должны доказать, что бензойная кислота, во первыхъ, приготовлена дѣйствительно изъ хорошей бензойной смолы, и во вторыхъ, что она не содержитъ никакихъ примѣсей и постороннихъ веществъ.

1) Бензойная кислота должна образовать пластинки или игольчатые кристаллы бѣлаго или желтоватаго цвѣта. Такой препаратъ получается возгонкою смолы при температурѣ, не выше 200°. Она бурѣетъ отъ времени, воздуха и свѣта. Далѣе требуется, чтобы бензойная кислота имѣла пріятный бензойный и пригорѣлый запахъ, свойственный именно кислотѣ, приготовленной изъ Сіамской бензойной смолы. Наконецъ, она не должна

получаетъ свойственный продуктамъ окисленія ароматическихъ веществъ желтый цвѣтъ. При настоящей смолистой бензойной кислотѣ выше означенное количество марганцовокаліевой соли обезцвѣчивается въ болѣе короткое время, даже въ 20—30 минутъ.

6) 0,2 g. бензойной кислоты смѣшиваютъ въ фарфоровомъ тиглѣ съ 0,3 g. чистой углекальціевой соли, помощью стеклянной палочки, обмачиваютъ смѣсь водою и выпариваютъ въ водяной банѣ, или надъ самымъ маленькимъ пламенемъ. Сухая смѣсь накаливается до красна. Полуостывшую массу въ тиглѣ обрызгиваютъ нѣсколькими каплями перегнанной воды, прибавляютъ еще 3—4 ccm. воды, потомъ азотную кислоту въ небольшомъ избыткѣ, и фильтруютъ азотнокислый растворъ въ пробирную трубочку. Фильтрованную жидкость разбавляютъ водою до 10 ccm. и прибавляютъ капель 5 раствора азотносеребряной соли, отъ которой допускается лишь слабое помутнѣніе. Этою реакціею удостовѣряется, не имѣется ли бензойная кислота, приготовленная изъ трихлористаго бензила $C_6H_5CCl_3$. Не смотря на всѣ предосторожности, образуются при приготовленіи бензойной кислоты изъ трихлористаго бензила всегда кислоты, содержащія въ бензольномъ ядрѣ хлоръ, который нельзя удалить посредствомъ кристаллизаціи. Присутствіе хлора въ подобныхъ соединеніяхъ нельзя доказать непосредственно прибавленіемъ азотносеребряной соли; для этого необходимо разрушеніе бензольнаго ядра. Разрушеніе производится накаливаніемъ съ углекальціевою солью. Послѣ каленія въ остаткѣ находится хлоръ изъ бензойной кислоты въ видѣ хлористаго кальція. Слабая муть допускается въ виду того, что и углекальціевая соль можетъ содержать слѣды хлора, и было замѣчено, что нѣкоторыя кислоты, приготовленныя изъ смолы, при такихъ же условіяхъ даютъ слабую муть, но не имѣющую значенія въ сравненіи съ мутью, или осадкомъ при бензойной кислотѣ изъ толуола. Разумѣется, что предварительно слѣдуетъ убѣдиться въ томъ, не содержится ли въ углекальціевой соли хлора.

Хотя есть возможность, руководствуясь выше указанными способами, различать бензойную кислоту изъ смолы по запаху и способности къ возстановленію марганцовокаліевой соли, бензойную кислоту изъ мочи—по мочевому запаху и выдѣленію амміака при обливаніи ѣдкими щелочами, и бензойную кислоту изъ толуола—по содержанію хлора, но всетаки нельзя утверждать, что кислота съ соотвѣтствующими признаками, именно та кислота, которая предполагается,—противъ удачныхъ и ловкихъ фальсификацій испытаніе всегда останется безсильнымъ.

Самый вѣрный способъ имѣть препаратъ, соотвѣтствующій требованіямъ фармакопеи—это собственное приготовленіе или непосредственная выписка отъ извѣстнаго фабриканта, заслуживающаго довѣріе.

Сохраненіе. Бензойная кислота фармакопеи вслѣдствіе своей летучести не должна сохраняться въ тепломъ мѣстѣ (значитъ, не на верхнихъ рядахъ полокъ). Такъ какъ она отъ дѣйствія свѣта и спеціально амміачнаго воздуха буреетъ, она должна быть сохраняема въ хорошо закупоренныхъ сосудахъ въ мѣстѣ, защищенномъ отъ вліянія свѣта (лучше всего въ банкахъ изъ желтаго стекла).

Отпускъ. Бензойная кислота назначается въ рецептурѣ въ большинствѣ случаевъ въ порошкахъ, и должна быть превращена въ мельчайшій порошокъ растираніемъ съ сахаромъ. Если она прописана въ

водяной жидкости, то въ случаѣ болѣе слабой концетраціи, чѣмъ 1 : 400, ее растворяютъ прямо въ теплой водѣ, или растирая предварительно съ холодною водою. Растворъ не фильтруется, а снабжается надписью: „передъ употребленіемъ взбалтывать“. Если бензойной кислоты больше, чѣмъ могло бы растворяться въ назначенномъ количествѣ воды, то она растирается съ холодной водою и отпускается съ отмѣткою „взбалтывать“. Прибавленіе траганта 1 : 200 бываетъ очень полезно, но не должно производиться безъ согласія врача. Раствореніе въ горячей водѣ не допускается, потому что по охлажденіи кислота выдѣлается въ видѣ большихъ кристалловъ. Примѣси буры, спирта, предложенныя для растворенія бензойной кислоты, употребляются только съ разрѣшенія врача.

Что во всѣхъ случаяхъ, гдѣ прописано „Acidum benzoicum“ отпускается бензойная кислота изъ смолы, разумѣется само собою; но допускается употребленіе неоффициальныхъ сортовъ препарата при изготовленіи перевязочныхъ матеріаловъ.

Примѣненіе. Чистая бензойная кислота обладаетъ въ высшей степени противогнилостными свойствами, она сильный ядъ для бактерій и въ этомъ отношеніи превосходитъ даже карболовую и салициловую кислоты. Будучи дана внутрь, въ свободномъ состояніи, она раздражаетъ слизистую оболочку желудка и дѣйствуетъ въ извѣстной степени какъ пряность. Къ этому присоединяется еще при оффициальной бензойной кислотѣ возбуждающее дѣйствіе наличныхъ пахучихъ веществъ.

Поэтому оффициальная бензойная кислота дается внутрь, какъ expectorans, (отхаркивающее) при слабой лихорадкѣ, чтобы ускорить удаленіе накопившихся слизистыхъ массъ, при угрожающемъ отекѣ легкихъ въ дозахъ отъ 0,1—0,5, какъ противобродильное при процессахъ разложенія въ желудкѣ, далѣе иногда какъ жаропонижающее въ формѣ ея натровой соли, именно при туберкулезѣ. Бо́льшія дозы легко вызываютъ тошноту, рвоту, головную боль, шумъ въ ушахъ, однимъ словомъ, подобныя же явленія, какія вызываются близкой ей салициловой кислотой. Выдѣленіе бензойной кислоты происходитъ, большею частію, черезъ мочу какъ гиппуровая кислота, т. е. бензоилгликоколъ $CH_2 NH (C_6 H_5 CO) CO_2 H$.

Наружно бензойная кислота употребляется, какъ салициловая и карболовая кислоты, въ качествѣ антисептическихъ средствъ при лѣченіи ранъ. Ее примѣняютъ въ водно-спиртномъ растворѣ, въ видѣ мази и какъ перевязочный матеріалъ (бензойно-кислая марля и вата отъ 3,5—10%). Для послѣдней цѣли употребляется, какъ уже отмѣчено, неоффициальные сорта.

Въ техникѣ самое большое количество бензойной кислоты идетъ на приготовленіе синяго анилина (Anilinblau) нагрѣваніемъ розанилина съ анилиномъ и бензойной кислотою. Здѣсь предпочитаютъ моче-бензойную кислоту, такъ какъ послѣдняя не содержитъ хлоро-бензойныхъ кислотъ. Далѣе она въ 5%—спиртномъ растворѣ служитъ для сохраненія анатомическихъ препаратовъ, также употребляется, будто бы для того, чтобы придать ароматъ табаку и въ ситце-набивномъ дѣлѣ какъ протрава.

---

15. Acidum boricum.

Acidum orthoboricum s. boracicum. Sal sedativum Hombergii. Борная кислота. Borsäure. Acide borique. Fleurs de borax. Acide du borax. Boracic acid. Boric acid.

Исторія. Хотя по всей вѣроятности уже Becher въ 1675 году приготовилъ борную кислоту, но все таки считается открывшимъ ее (въ 1702 г.) Wilhelm Homberg, придворный врачъ герцога Орлеанскаго и изобрѣтатель Homberg'скаго фосфора. Отъ него борная кислота и получила названіе Sal sedativum Hombergii. Онъ ее получилъ, перегоняя буру съ желѣзнымъ купоросомъ. Младшій Geoffroy опре-

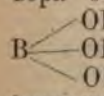
дѣлилъ въ 1732 году борную кислоту, какъ составную часть буры въ связи съ натромъ, и выдѣлилъ ее изъ первой помощью сѣрной кислоты; Buchholz опредѣлилъ въ 1804 году количество сѣрной кислоты, потребной для разложенія буры (1 ч. сѣрной кислоты на 4 ч. буры).

Происхожденіе. Борная кислота находится въ самородномъ видѣ какъ сассолинъ (добывается около мѣстности Sasso въ Италіи), въ болѣе значительномъ количествѣ—въ горячихъ источникахъ, и выдѣляется въ парообразномъ видѣ изъ почвы потоками или струями, называемыми фумаролами, въ Тосканскихъ маремахъ (болотахъ), а также и въ нѣсколькихъ мѣстностяхъ Калифорніи; далѣе, въ видѣ борнонатріевой соли въ бурѣ и въ тинкалѣ; въ соединеніи съ кальціемъ—въ борокальцитѣ, датолитѣ, ботріолитѣ; съ магнезіею и хлористымъ магніемъ—въ борацитѣ и стассфуртитѣ; съ кальціемъ и натріемъ—въ боронатрокальцитѣ, который образуетъ громадныя залежи около Икика въ Чили (тамъ-же добывается и чилійская селитра), откуда онъ привозится въ Европу и служитъ для производства буры. Небольшіе слѣды борной кислоты находятся въ золѣ многихъ растеній, напр. въ золѣ виноградника (Pharm. Ztg. 1888. p. 312).

Приготовленіе. Борная кислота для терапевтическихъ цѣлей выдѣляется изъ буры — двуборнонатріевой соли, посредствомъ азотной кислоты, потому что при выдѣленіи сѣрною кислотою она всегда содержитъ слѣды этой послѣдней, которые нельзя удалить простымъ промываніемъ водою, но только накаливаніемъ борной кислоты до плавленія. Растворяютъ 10 ч. буры въ 30 ч. кипящей перегнанной воды, фильтруютъ горячій растворъ и прибавляютъ къ горячей жидкости 6 ч. азотной кислоты уд. в. 1,35 или $11^3/_4$ ч. кислоты уд. в. 1,18 и оставляютъ на сутки въ прохладномъ мѣстѣ. По истеченіи сутокъ собираютъ кристаллы на холстѣ, выжимаютъ, растворяютъ въ 19—20 ч. кипящей перегнанной воды и оставляютъ для кристаллизаціи. Кристаллы опять собираются, выжимаются и осушаются при очень осторожномъ нагрѣваніи. Для всѣхъ этихъ операцій требуется вода, свободная отъ желѣза, т. е. перегнанная, а также и чистая, не содержащая желѣза, азотная кислота. Въ противномъ случаѣ получаются желтоватые, содержащіе желѣзо, кристаллы. При добываніи борной кислоты въ болѣе значительныхъ размѣрахъ, примѣняется, вмѣсто азотной кислоты, обыкновенно соляная; выдѣлившаяся же борная кислота нагрѣвается до 120—130° С.; при такой температурѣ улетучиваются слѣды приставшей къ кристалламъ соляной кислоты. Для удаленія слѣдовъ сѣрной кислоты требуется накаливаніе кристалловъ борной кислоты до 200°.

Приготовленіе чистаго препарата изъ нечистой борной кислоты, имѣющейся въ торговлѣ, не представляетъ никакихъ выгодъ, потому что примѣси, изъ которыхъ окись желѣза труднѣе всего удаляется, доходятъ часто до 25%.

Химія. Химическій составъ кристаллизующейся изъ воднаго раствора борной кислоты $= BO_3H_3$; ея строенія выражается формулою



Борная кислота.

изъ которой видно, что трехатомный боръ насыщенъ тремя группами гидроксила $= OH$. Частичный вѣсъ $B(OH)_3 = 62$. При продолжительномъ нагрѣваніи кристаллической или „ортоборной кислоты“ до 100°, она теряетъ воду $B(OH)_3 = H_2O + BO_2H$ и превращается въ „метаборную кислоту“ BO_2H, представляющую собой бѣлый порошокъ, который при той же температурѣ медленно, но совершенно улетучивается. При продолжительномъ нагрѣваніи ортоборной или метаборной кислотъ до 140—150° онѣ превращаются при дальнѣйшей потерѣ воды $4B(OH)_3 = 5H_2O + B_4O_7H_2$ въ „пироборную или тетраборную кислоту“, хрупкую, стекловидную массу. При накаливаніи до калильнаго жара, наконецъ, борная кислота выдѣляетъ всю воду и переходитъ въ „борный ангидридъ“ B_2O_3. Ортоборная кислота $B(OH)_3$ содержитъ 56,45% борнаго ангидрида B_2O_3 и 43,55% воды H_2O.

Ортоборная кислота представляетъ несомнѣнно трехосновную кислоту, что видно, между прочимъ, изъ существованія борномагніевой

соли, $Mg_3(BO_3)_2$, далѣе изъ состава сложныхъ эѳировъ борной кислоты, изъ которыхъ напр. этиловый эѳиръ борной кислоты соотвѣтствуетъ формулѣ $BO_3(C_2H_3)_3$. Неорганическія соли борной кислоты происходятъ, за исключеніемъ упомянутой магніевой соли, не отъ ортоборной кислоты $B(OH)_3$, а отчасти отъ метаборной BO_2H и пироборной кислотъ $B_4O_7H_2$, отчасти и отъ еще болѣе сложныхъ „полиборныхъ-кислотъ“, напр. $B_8O_{13}H_2$, которыя, впрочемъ, всѣ получаются изъ нормальной борной кислоты при выдѣленіи воды.

Изъ солей „метаборной кислоты“ напр. извѣстны:

метаборнокаліевая соль KBO_2.
метаборнонатріевая соль $NaBO_2$.
метаборнобаріевая соль $Ba(BO_2)_2$.
метаборномагніевая соль $Mg(BO_2)_2$.

Къ солямъ „пироборной кислоты“ принадлежатъ:

пироборнонатріевая соль (бура) $B_4O_7Na_2$
пироборнокальціевая соль (борокальцитъ) B_4O_7Ca.

Соли борной кислоты кристаллизуются почти всѣ съ кристаллизаціонною водою и трудно растворяются въ водѣ, за исключеніемъ солей, происходящихъ отъ щелочныхъ металловъ. Минеральныя кислоты изъ нихъ очень легко выдѣляютъ свободную борную кислоту.

Свойства. Кристаллическая борная кислота представляетъ бѣлые, или немного просвѣчивающіеся, блестящіе, чешуйчатые, на ощупь какъ бы жирные, шестиугольные пластинки триклиновой системы. Она безъ запаха, почти безъ вкуса, или съ еле замѣтнымъ кислымъ вкусомъ, растворяется въ 25 ч. холодной или 3 ч. кипящей воды; въ 15 ч. спирта при обыкновенной температурѣ, или въ 6 ч. кипящаго 90%—спирта, въ 10 ч. глицерина, 100 ч. эѳира и 250 ч. бензола.

Водный растворъ борной кислоты окрашиваетъ синюю лакмусовую краску въ красный цвѣтъ. Но особенно замѣчательнымъ является отношеніе борной кислоты къ куркумовой краскѣ. Если прибавить къ водному раствору борной кислоты (1 : 50) соляную кислоту, смочить этой смѣсью куркумовую бумагу, дать ей высохнуть, то (скорѣе при искусственномъ нагрѣваніи) желтый цвѣтъ куркумовой бумаги переходитъ въ бурокрасный. Послѣдній при смачиваніи амміакомъ превращается въ сине-черный. Эта реакція очень характерна и можетъ считаться реакціею для опредѣленія тождества борной кислоты. Характерны, далѣе, отношенія растворовъ борной кислоты въ спиртѣ и въ глицеринѣ. Оба раствора сгараютъ пламенемъ съ зелеными краями. Такъ какъ спиртъ легко воспламеняется, то достаточно растворить борную кислоту въ спиртѣ (1 : 16) и зажечь растворъ въ фарфоровой чашкѣ. Въ темномъ помѣщеніи появленіе зеленаго пламени легко замѣчается. Чтобы произвести то же явленіе съ болѣе трудно сгараемымъ глицериномъ, слѣдуетъ нагрѣть растворъ борной кислоты въ глицеринѣ (1:40) въ фарфоровой чашкѣ, пока не выдѣлятся горючіе пары; потомъ поддерживаютъ горѣніе глицерина безпрерывнымъ подогрѣваніемъ чашки. Появленіе зеленаго пламени объясняется тѣмъ, что борная кислота образуетъ со спиртами эѳиры—значитъ, борнокислый этиловый эѳиръ или борнокислый глицериновый эѳиръ, которые легко улетучиваются и сгараютъ зеленымъ пламенемъ. Впрочемъ, свободная борная кислота окрашиваетъ несвѣтящееся газовое пламя въ такой же зеленый цвѣтъ.

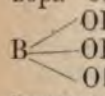
дѣлилъ въ 1732 году борную кислоту, какъ составную часть буры въ связи съ натромъ, и выдѣлилъ ее изъ первой помощью сѣрной кислоты; Buchholz опредѣлилъ въ 1804 году количество сѣрной кислоты, потребной для разложенія буры (1 ч. сѣрной кислоты на 4 ч. буры).

Происхожденіе. Борная кислота находится въ самородномъ видѣ какъ сассолинъ (добывается около мѣстности Sasso въ Италіи), въ болѣе значительномъ количествѣ—въ горячихъ источникахъ, и выдѣляется въ парообразномъ видѣ изъ почвы потоками или струями, называемыми фумаролами, въ Тосканскихъ мареммахъ (болотахъ), а также и въ нѣсколькихъ мѣстностяхъ Калифорніи; далѣе, въ видѣ борнонатріевой соли въ бурѣ и въ тинкалѣ; въ соединеніи съ кальціемъ—въ борокальцитѣ, датолинѣ, ботріолитѣ; съ магніезіею и хлористымъ магніемъ—въ борацитѣ и стассфуртитѣ; съ кальціемъ и натріемъ—въ боронатрокальцитѣ, который образуетъ громадныя залежи около Икика въ Чили (тамъ-же добывается и чилійская селитра), откуда онъ привозится въ Европу и служитъ для производства буры. Небольшіе слѣды борной кислоты находятся въ золѣ многихъ растеній, напр. въ золѣ виноградника (Pharm. Ztg. 1888 p. 312).

Приготовленіе. Борная кислота для терапевтическихъ цѣлей выдѣляется изъ буры — двуборнонатріевой соли, посредствомъ азотной кислоты, потому что при выдѣленіи сѣрною кислотою она всегда содержитъ слѣды этой послѣдней, которые нельзя удалить простымъ промываніемъ водою, но только накаливаніемъ борной кислоты до плавленія. Растворяютъ 10 ч. буры въ 30 ч. кипящей перегнанной воды, фильтруютъ горячій растворъ и прибавляютъ къ горячей жидкости 6 ч. азотной кислоты уд. в. 1,35 или $11^3/_4$ ч. кислоты уд. в. 1,18 и оставляютъ на сутки въ прохладномъ мѣстѣ. По истеченіи сутокъ собираютъ кристаллы на холстѣ, выжимаютъ, растворяютъ въ 19—20 ч. кипящей перегнанной воды и оставляютъ для кристаллизаціи. Кристаллы опять собираются, выжимаются и осушаются при очень осторожномъ нагрѣваніи. Для всѣхъ этихъ операцій требуется вода, свободная отъ желѣза, т. е. перегнанная, а также и чистая, не содержащая желѣза, азотная кислота. Въ противномъ случаѣ получаются желтоватые, содержащіе желѣзо, кристаллы. При добываніи борной кислоты въ болѣе значительныхъ размѣрахъ, примѣняется, вмѣсто азотной кислоты, обыкновенно соляная; выдѣлившаяся же борная кислота нагрѣвается до 120—130° С.; при такой температурѣ улетучиваются слѣды приставшей къ кристалламъ соляной кислоты. Для удаленія слѣдовъ сѣрной кислоты требуется накаливаніе кристалловъ борной кислоты до 200°.

Приготовленіе чистаго препарата изъ нечистой борной кислоты, имѣющейся въ торговлѣ, не представляетъ никакихъ выгодъ, потому что примѣси, изъ которыхъ окись желѣза труднѣе всего удаляется, доходятъ часто до 25%.

Химія. Химическій составъ кристаллизующейся изъ воднаго раствора борной кислоты $= BO_3H_3$; ея строенія выражается формулою



$B(OH)_3$, изъ которой видно, что трехатомный боръ насыщенъ

борная кислота.

тремя группами гидроксила $= OH$. Частичный вѣсъ $B(OH)_3 = 62$. При продолжительномъ нагрѣваніи кристаллической или „ортоборной кислоты“ до 100°, она теряетъ воду $B(OH)_3 = H_2O + BO_2H$ и превращается въ „метаборную кислоту“ BO_2H, представляющую собой бѣлый порошокъ, который при той же температурѣ медленно, но совершенно улетучивается. При продолжительномъ нагрѣваніи ортоборной или метаборной кислотъ до 140—150° онѣ превращаются при дальнѣйшей потерѣ воды $4B(OH)_3 = 5H_2O + B_4O_7H_2$ въ „пироборную или тетраборную кислоту“, хрупкую, стекловидную массу. При накаливаніи до калильнаго жара, наконецъ, борная кислота выдѣляетъ всю воду и переходитъ въ „борный ангидридъ“ B_2O_3. Ортоборная кислота $B(OH)_3$ содержитъ 56,45% борнаго ангидрида B_2O_3 и 43,55% воды H_2O.

Ортоборная кислота представляетъ несомнѣнно трехосновную кислоту, что видно, между прочимъ, изъ существованія борномагніевой

соли, $Mg_3(BO_3)_2$, далѣе изъ состава сложныхъ эѳировъ борной кислоты, изъ которыхъ напр. этиловый эѳиръ борной кислоты соотвѣтствуетъ формулѣ $BO_3(C_2H_5)_3$. Неорганическія соли борной кислоты происходятъ, за исключеніемъ упомянутой магніевой соли, не отъ ортоборной кислоты $B(OH)_3$, а отчасти отъ метаборной BO_2H и пироборной кислотъ $B_4O_7H_2$, отчасти и отъ еще болѣе сложныхъ „полиборныхъ-кислотъ“, напр. $B_8O_{13}H_2$, которыя, впрочемъ, всѣ получаются изъ нормальной борной кислоты при выдѣленіи воды.

Изъ солей „метаборной кислоты“ напр. извѣстны:

метаборнокаліевая соль KBO_2.
метаборнонатріевая соль $NaBO_2$.
метаборнобаріевая соль $Ba(BO_2)_2$.
метаборномагніевая соль $Mg(BO_2)_2$.

Къ солямъ „пироборной кислоты“ принадлежатъ:

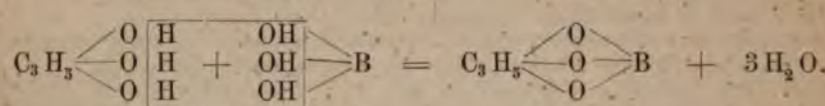
пироборнонатріевая соль (бура) $B_4O_7Na_2$
пироборнокальціевая соль (борокальцитъ) B_4O_7Ca.

Соли борной кислоты кристаллизуются почти всѣ съ кристаллизаціонною водою и трудно растворяются въ водѣ, за исключеніемъ солей, происходящихъ отъ щелочныхъ металловъ. Минеральныя кислоты изъ нихъ очень легко выдѣляютъ свободную борную кислоту.

Свойства. Кристаллическая борная кислота представляетъ бѣлые, или немного просвѣчивающіеся, блестящіе, чешуйчатые, на ощупь какъ бы жирные, шестиугольные пластинки триклиновой системы. Она безъ запаха, почти безъ вкуса, или съ еле замѣтнымъ кислымъ вкусомъ, растворяется въ 25 ч. холодной или 3 ч. кипящей воды; въ 15 ч. спирта при обыкновенной температурѣ, или въ 6 ч. кипящаго 90%—спирта, въ 10 ч. глицерина, 100 ч. эѳира и 250 ч. бензола.

Водный растворъ борной кислоты окрашиваетъ синюю лакмусовую краску въ красный цвѣтъ. Но особенно замѣчательнымъ является отношеніе борной кислоты къ куркумовой краскѣ. Если прибавить къ водному раствору борной кислоты (1 : 50) соляную кислоту, смочить этой смѣсью куркумовую бумагу, дать ей высохнуть, то (скорѣе при искусственномъ нагрѣваніи) желтый цвѣтъ куркумовой бумаги переходитъ въ бурокрасный. Послѣдній при смачиваніи амміакомъ превращается въ сине-черный. Эта реакція очень характерна и можетъ считаться реакціею для опредѣленія тождества борной кислоты. Характерны, далѣе, отношенія растворовъ борной кислоты въ спиртѣ и въ глицеринѣ. Оба раствора сгараютъ пламенемъ съ зелеными краями. Такъ какъ спиртъ легко воспламеняется, то достаточно растворить борную кислоту въ спиртѣ (1 : 16) и зажечь растворъ въ фарфоровой чашкѣ. Въ темномъ помѣщеніи появленіе зеленаго пламени легко замѣчается. Чтобы произвести то же явленіе съ болѣе трудно сгараемымъ глицериномъ, слѣдуетъ нагрѣть растворъ борной кислоты въ глицеринѣ (1:40) въ фарфоровой чашкѣ, пока не выдѣлятся горючіе пары; потомъ поддерживаютъ горѣніе глицерина безпрерывнымъ подогрѣваніемъ чашки. Появленіе зеленаго пламени объясняется тѣмъ, что борная кислота образуетъ со спиртами эѳиры—значитъ, борнокислый этиловый эѳиръ или борнокислый глицериновый эѳиръ, которые легко улетучиваются и сгараютъ зеленымъ пламенемъ. Впрочемъ, свободная борная кислота окрашиваетъ несвѣтящееся газовое пламя въ такой же зеленый цвѣтъ.

Теорія. Бороглицеридъ представляетъ сложный эѳиръ глицерина и борной кислоты. Сложные эѳиры вообще можно принимать какъ ангидриды алкоголей и кислотъ. Образованіе этихъ ангидридовъ объясняется какъ замѣщеніе H-атомовъ въ гидроксиловыхъ группахъ алкоголя кислотнымъ радикаломъ, или наоборотъ, замѣщеніемъ H-атомовъ гидроксила кислоты алкогольнымъ остаткомъ, причемъ результатъ получается одинъ и тотъ же. Глицеринъ=$C_3H_5(OH)_3$, принадлежащій къ трехатомнымъ спиртамъ, образуетъ при нагрѣваніи съ трехосновною борною кислотою=$B(OH)_3$ сложный эѳиръ, причемъ выдѣляется вода. Формула образованія представляется въ слѣдующемъ видѣ:



глицеринъ (92) — борная кислота (62) — бороглицеридъ (100) — вода. (54)

Химическія свойства бороглицериноваго эѳира $C_3H_5 . O_3B$ еще мало изслѣдованы. Теплая вода моментально разлагаетъ его на борную кислоту и глицеринъ. Можетъ быть, онъ вообще представляетъ собою простой растворъ.

Приготовленіе. При точномъ соблюденіи пропорціи, предписанной фармакопеею, получается удовлетворительный препаратъ. Нагрѣваніе производится въ песчаной банѣ, при чемъ температура достигаетъ 150° и происходитъ выдѣленіе водяныхъ паровъ. Приготовленіе приблизительно 5—6 фунтовъ препарата можетъ продолжаться цѣлый день, потому что вязкость и густота массы сильно препятствуютъ выдѣленію паровъ. Процессъ считается оконченнымъ, когда вѣсъ препарата болѣе не уменьшается; капля горячей массы, опущенная на холодную пластинку, напр. на дно фарфоровой чашки, застываетъ въ стекловидную массу, и препаратъ легко растворяется въ водѣ при обыкновенной температурѣ. Готовая масса разливается на каменную, или металлическую плиту, служащею обыкновенно для приготовленія ячменнаго сахара, и послѣ застыванія помѣщается еще горячею въ сухія, подогрѣтыя банки, которыя тщательно закупориваются. Пропорція, предписанная фармакопеею, равняется теоретической; воды выдѣляется немного больше $^1/_3$ вѣса (54 ч.) всего матеріала [92 ч. $C_3H_5.(OH)_3$: 62 ч. $B(OH)_3$] и получается 100 ч. готоваго препарата.

Свойства. Бороглицеридъ имѣетъ видъ прозрачной, аморфной, твердой, хрупкой и почти безцвѣтной или свѣтло-желтой массы, съ блестящимъ изломомъ. Онъ плавится при 150° C. и притягиваетъ влагу изъ воздуха, при чемъ расплывается и поглощаетъ равное себѣ количество воды. Вода растворяетъ двойное количество бороглицерида; онъ растворяется въ 5 ч. 50-%—спирта, мало растворяется въ крѣпкомъ, холодномъ спиртѣ, не растворяется въ эѳирѣ и хлороформѣ. При сплавленіи равныхъ количествъ бороглицерида и чистаго глицерина въ водяной банѣ получается прозрачная, густая, не застывающая жидкость, которая растворяется въ равной части спирта.

Испытаніе. Предписывая собственное приготовленіе препарата изъ чистыхъ матеріаловъ, фармакопея и не требуетъ испытанія препарата на чистоту. При полученіи его изъ малонадежнаго источника, слѣдуетъ обратить вниманіе на подмѣси, могущія встрѣтиться въ его составныхъ частяхъ—глицеринѣ и борной кислотѣ.

Сохраненіе. Сохраняется въ хорошо закупоренныхъ банкахъ въ сухомъ и тепломъ мѣстѣ.

Примѣненіе. Бороглицеридъ мало примѣняется въ медицинской практикѣ. При появленіи его въ ряду врачебныхъ средствъ, препаратъ очень восхвалили какъ антисептическое средство, и употребляли въ водномъ растворѣ для полосканія, мазанія, вспрыскиванія, въ мазяхъ и т. д. Сверхъ того его предлагали, какъ отличное средство для сохраненія молока, варенья, мяса, анатомическихъ препаратовъ и т. д., вслѣдствіе своей нейдкости. Въ Англіи и Америкѣ выдано было для этой цѣли нѣсколько привилегій.

---

*17. Acidum carbolicum crudum.

Acidum phenylicum crudum. Phenolum crudum. Простая карболовая или феноловая кислота. Простой фенолъ. Rohe Carbolsäure. Phenol.

Историческія данныя, происхожденіе и т. д. карболовой кислоты см. Acidum carbolicum crystallisatum № 18.

Добываніе простого карболоваго масла. Матеріаломъ для добыванія карболовой кислоты въ большихъ размѣрахъ служитъ каменноугольный деготь, получаемый какъ побочный продуктъ при производствѣ свѣтильнаго газа. Этотъ же деготь подвергается дробной перегонкѣ изъ желѣзныхъ кубовъ, или ретортъ. Полученная ниже 170° жидкость носитъ названіе легкаго, при высшей температурѣ—тяжелаго каменноугольнаго масла.

Легкое каменноугольное масло имѣетъ желтоватый цвѣтъ, уд. в. 0,7—0,85 и содержитъ преимущественно бензинъ (бензолъ), затѣмъ фотогенъ и другіе углеводороды. Всѣ углеводороды этого легкаго масла представляютъ между собою рядъ гомологовъ.

Бензолъ	$C_6 H_6$	точка кипѣнія	82°
Толуолъ	$C_7 H_8$	„ „	110°
Ксилолъ	$C_8 H_{10}$	„ „	138°
Кумолъ	$C_9 H_{12}$	„ „	166°
Цимолъ	$C_{10} H_{14}$	„ „	194°(?)

Тяжелое каменноугольное масло, переходящее при температурѣ 180—220°, темнобураго цвѣта; оно значительно гуще легкаго масла и имѣетъ уд. вѣсъ 0,9—1,2. Оно содержитъ на ряду съ такъ наз. соляровымъ масломъ, пирролъ, розоловую кислоту, нафталинъ, парафинъ и др. подобные углеводороды, но преимущественно карболовую кислоту или фенолъ ($C_6 H_5 . OH$ или $C_6 H_6 O$) и его гомологъ,—крезиловый спиртъ, крезилъ или крезиловый фенолъ ($C_6 H_4 . C H_3 . O H$ или $C_7 H_8 O$).

Въ обоихъ маслахъ находятся еще различныя другія вещества, какъ напр. анилинъ, пиридинъ, николинъ, лутидинъ и т. п., но въ самомъ незначительномъ количествѣ.

При повышеніи температуры выше 220° перегоняются бурыя масла и въ остаткѣ получается черная смола, варъ или пекъ. На газовыхъ заводахъ, которые спеціально занимаются выработкою карболовой кислоты, собирается жидкость, переходящая между легкимъ и тяжелымъ масломъ при температурѣ отъ 180 до 220°, такъ называемое среднее или креозотовое масло. Это масло содержитъ обыкновенно 30—40% феноловъ (креозотовыхъ маслъ). Жидкости, полученныя при 140—180° и при 210—220°, и содержащія обыкновенно 10—25% феноловъ, поступаютъ прямо въ продажу, безъ дальнѣйшей обработки, подъ названіемъ карболоваго масла. Рѣдко онѣ подвергаются вторичной перегонкѣ, для освобожденія ихъ отъ значительной части бензоловъ и тяжелыхъ маслъ.

Для очистки карболовой кислоты упомянутое креозотовое масло подвергается дробной перегонкѣ изъ желѣзныхъ кубовъ. Такой кубъ имѣетъ вмѣсто обыкновеннаго шлема, цилиндрическій колпакъ, въ которомъ находится цѣлый рядъ круглыхъ тарелокъ. Каждая тарелка имѣетъ дыру въ серединѣ, а на краю, плотно прилегающему къ цилиндру, по нѣсколько вырѣзокъ. На крышкѣ этого цилиндра находится пароотводная труба и термометръ. Труба соединена съ холодильникомъ. На тарелкахъ отстаиваются вещества, имѣющія высшую точку кипѣнія, какъ напр. нафталинъ, кипящій при болѣе чѣмъ 200°, и протекающій съ тарелокъ обратно въ кубъ, между тѣмъ какъ пары креозотоваго масла безпрепятственно проходятъ при 180—200° между тарелками

въ пароотводную трубу. Перегонъ содержитъ теперь 50—60% карболовой кислоты или фенола, разумѣется съ примѣсями крезола, небольшого количества нафталина и красящихъ веществъ и представляетъ оффицинальный препаратъ нашей фармакопеи. Послѣ обработки даннаго фенола натріевымъ щелокомъ и выдѣленія перваго изъ раствора (фенолнатрія) соляною кислотою (см. № 18), получается препаратъ, содержащій до 90% чистаго фенола.

Свойства. Помѣщенная въ фармакопею простая карболовая кислота представляетъ собою жидкость густоватую, темно-бурую, просвѣчивающуюся, проницательнаго, пригорѣлаго и непріятнаго запаха. Она трудно растворяется въ водѣ, легко—въ спиртѣ, эѳирѣ и, въ особенности, въ горячемъ растворѣ ѣдкаго кали или натра. Простой фенолъ тяжелѣе воды. Достоинство препарата опредѣляется количествомъ находящагося въ немъ чистаго фенола и его гомологовъ—крезоловъ.

Простую карболовую кислоту можно получить въ торговлѣ различной крѣпости. Оффицинальная 50—60% карболовая кислота содержитъ не болѣе 10% свободнаго фенола, остальные 40—50% находятся въ ней въ эѳирообразныхъ соединеніяхъ, напр. какъ бензиловый фенолъ $C_6H_5 . CH_2 . C_6H_4 . OH$, бензгидролъ $(C_6H_5)_2 . CH . OH$ (имѣющій еще названіе дифенилкарбинола) и т. п. Крезолъ, ксилолъ присутствуютъ въ подобныхъ же соединеніяхъ. При взбалтываніи простой карболовой кислоты съ двойнымъ объемомъ глицерина, въ послѣдній переходитъ только 8. или 10. часть—именно свободная карболовая кислота. Растворомъ ѣдкаго натра эѳирообразныя соединенія разлагаются, и при разбавленіи смѣси 3—4 объемами воды въ покоѣ выдѣляются на поверхности жидкости бензолы и другіе углеводороды, окрашенные смолистыми примѣсями.

Болѣе высокій сортъ карболовой кислоты, съ 88—90% содержаніемъ фенола получается изъ выше описанной кислоты, обработкою ея ѣдкимъ натромъ. Въ кислотѣ теперь, слѣдовательно, вовсе не имѣется эѳирныхъ соединеній фенола и бензола или—только въ незначительномъ количествѣ, но примѣсь воды составляетъ нѣсколько процентовъ.

Въ этой карболовой кислотѣ фенолъ находится въ свободномъ видѣ и переходитъ весь въ глицеринъ, за исключеніемъ 5—10% посторонніхъ углеводородовъ, собирающихся на поверхности глицериновой смѣси.

Опредѣленіе содержанія фенола въ простой карболовой кислотѣ. Для этого фармакопея предлагаетъ слѣдующій способъ. Берутъ смѣсь изъ 30 ccm. бензола (не бензина) 30 ccm. раствора ѣдкаго натра уд. в. 1,33 и 30 ccm. простой карболовой кислоты, сильно взбалтываютъ и оставляютъ въ покоѣ, послѣ чего въ нижней части цилиндра, раздѣленнаго на 100 ccm., должно выдѣлиться не менѣе 50 ccm. жидкости, состоящей изъ раствора фенола въ ѣдкомъ натрѣ. Этотъ растворъ имѣетъ болѣе или менѣе желтый, а верхній слой бурый цвѣтъ, какъ содержащій смолистыя примѣси. Растворъ фенола въ ѣдкомъ натрѣ отдѣляется отъ верхняго слоя и смѣшивается съ разведенною сѣрною кислотою до кислой реакціи, для разложенія фенолнатрія. Въ покоѣ выдѣляется желтобурая маслообразная жидкость, которая даетъ реакціи на чистую карболовую кислоту и почти растворяется въ 30 объемахъ воды.

Щелочная, содержащая фенолнатрій, жидкость, вмѣстѣ съ верхнимъ слоемъ, пропускается сквозь предварительно намоченный фильтръ, который потомъ промывается теплою водою. Черезъ прибавленіе разведенной сѣрной кислоты до кислой реакціи ($^1/_2$ объема) образуется сѣрно—натріевая соль и выдѣляется фенолъ, содержащій 15—20% воды. Для

освобожденія отъ воды онъ взбалтывается съ насыщеннымъ растворомъ или нѣсколькими кристаллами хлористаго кальція. Реакціи на чистый фенолъ описываются при чистой карболовой кислотѣ (№ 18).

Сохраненіе. Простая карболовая кислота, хотя и производитъ довольно ядовитое дѣйствіе на организмъ, но можетъ быть сохраняема вмѣстѣ съ другими безопасными средствами, въ хорошо закупоренной стклянкѣ, такъ какъ запахъ ея уже предохраняетъ отъ случайной замѣны другихъ, менѣе опасныхъ жидкостей.

Примѣненіе. Простою карболовою кислотою пользуются въ ветеринарной практикѣ исключительно для наружнаго лѣченія; кромѣ того для дезинфекцій и отпускаютъ ее только въ томъ случаѣ, если врачемъ прописано Acidum carbolicum crudum. При отпускѣ ея въ ручной продажѣ слѣдуетъ обратить вниманіе покупателя на ядовитость средства.

Дѣйствующее начало въ простой карболовой кислотѣ представляютъ, кромѣ фенола, высшіе гомологи послѣдняго — крезолъ, ксилолъ и пр. Различные углеводороды жирнаго ряда, составляющіе около половины въ оффициальномъ препаратѣ, лишены дезинфицирующей способности.

Для дезинфекціи помойныхъ и выгребныхъ ямъ, отхожихъ мѣстъ, водосточныхъ трубъ и проч., употребляется обыкновенно смѣсь гашеной извести съ 5% карболовой кислоты. Образующійся при этомъ фенолатъ кальція хотя и сохраняетъ вполнѣ дезинфицирующее дѣйствіе свободной карболовой кислоты, но страдаетъ тѣмъ недостаткомъ—впрочемъ общимъ съ свободною карболовою кислотою—что не растворяется въ водѣ, мочѣ или смѣси испражненій съ мочею, вслѣдствіе чего опускается на дно и не производитъ желаемаго дѣйствія. Чтобы воспользоваться дезинфицирующею способностью карболовой кислоты во всей ея силѣ, является обязательнымъ превращеніе кислоты въ растворимое въ водѣ состояніе. Въ торговлѣ существуетъ цѣлый рядъ препаратовъ, имѣющихъ задачею дѣлать болѣе доступною дезинфицирующую способность простой карболовой кислоты для практическаго примѣненія.

Препараты, поступающіе во множествѣ въ продажу съ означенною цѣлью можно раздѣлить на двѣ группы: 1) на такіе, которые при разбавленіи съ водою даютъ млечную жидкость и 2) такіе, образующіе съ водою прозрачные растворы.

Принадлежащіе къ первой группѣ препараты (какъ болѣе извѣстные у насъ приводимъ здѣсь жидкость Джейса (Jeyes), впослѣдствіи Креолинъ Pearsona, и Крезолинъ Лемана) представляютъ смѣси смолистаго мыла съ простыми крезолами и различными углеводородами изъ газоваго дегтя (между ними и нафталинъ) съ примѣсью различныхъ пиридиновъ, словомъ—продукты омыленія простого газоваго дегтя. Крезолы образуютъ съ смолистымъ мыломъ соединенія, дающія съ водою прозрачныя смѣси; углеводороды дегтя же растворяются только въ крѣпкомъ растворѣ смолистаго мыла; при разбавленіи такой смѣси водою они выдѣляются мельчайшими капельками, придающими смѣси млечный видъ.

Карболовые препараты второй группы, т. е. дающіе съ водою прозрачные растворы, содержатъ крезолы, превращенные въ растворимое состояніе при помощи различныхъ средствъ, но не содержатъ нерастворимыхъ углеводородовъ, служащихъ причиною млечнаго вида водянистой смѣси препаратовъ первой группы. Къ нимъ принадлежатъ,

между прочимъ, извѣстные у насъ Lysol и Sapocarbol, въ которыхъ крезолы превращены въ растворимое состояніе помощью мыла, Solveol—помощью крезотинонатріевой соли, Solutol—помощью крезолнатрія.

Существуетъ еще третій сортъ растворимыхъ въ водѣ препаратовъ карболовой кислоты, приготовляемый дѣйствіемъ сѣрной кислоты на простой фенолъ (содержащій, слѣдовательно, сульфо-карболовую кислоту $C_6H_4(OH).SO_3H$), но вслѣдствіе избытка сѣрной кислоты его примѣненіе дѣлается невозможнымъ, такъ какъ онъ разрушаетъ металлы, каменныя стѣны, известь, дерево и проч.

Для приготовленія карболовой бумаги Charta phenylata употребляютъ чистую или простую карболовую кислоту, смотря по назначенію бумаги. Бумага пропитывается теплой смѣсью изъ 1 ч. карболовой кислоты и 3 ч. церезина или воска.

---

18. Acidum carbolicum crystallisatum.

Acidum phenylicum s. phenicum. Phenolum. Кристаллизованная карболовая или фениловая кислота. Фенолъ. Бензофенолъ. Karbolsäure. Phenylsäure. Acide phénique. Acide phéneux. Acide carbolique. Alcool phénique. Phenol. Carbolic acid.

Исторія. Въ 1832 г. Reichenbach добывалъ изъ дегтя буковаго дерева креозотъ, нашедшій себѣ скоро врачебное примѣненіе; въ 1834 г. Runge выдѣлилъ изъ каменноугольнаго дегтя, схожую съ креозотомъ, карболовую кислоту. Получить это вещество въ чистомъ видѣ удалось только въ 1840 году, французскому химику Laurent'y, давшему ему названіе гидрата окиси фенола. Runge его назвалъ карболовою кислотою, получивши его перегонкою изъ угля (carbo). Названіе фенолъ введено Gerhardt'омъ. Долгое время считали креозотъ Reichenbach'a тождественнымъ съ карболовою кислотою, и называли послѣднюю для различія каменноугольнымъ креозотомъ. Только въ послѣднее время нашли реакціи, отличающія креозотъ отъ карболовой кислоты, и проф. Hüsemann въ Геттингенѣ имѣетъ ту заслугу, что первый доказалъ ядовитость карболовой кислоты и указалъ при этомъ противоядіе. Названіе фенила (свѣтильнаго вещества) или фенола (свѣтильнаго масла) взято отъ греческаго φαίνω, φαίνειν, свѣтить и ὕλη, вещество, масса,—ol происходитъ отъ латинскаго oleum.

Мѣстонахожденіе. Wöhler доказалъ присутствіе карболовой кислоты въ Castoreum, Städler въ мочѣ человѣка и травоядныхъ животныхъ, Reichenbach въ вонючемъ животномъ маслѣ. Она получается при сухой перегонкѣ каменнаго угля (по Laurent'y), костей, дерева, бензойной смолы, какъ нашелъ E. Kopp, смолы Xantorrhoea hastilis, соединеній салициловой кислоты, хинной кислоты (Wöhler).

Карболовая кислота получается при различныхъ химическихъ процессахъ, напр. при пропусканіи спиртныхъ паровъ, или паровъ уксусной кислоты черезъ раскаленную трубу, при перегонкѣ салициловой кислоты надъ ѣдкою известью, при сплавленіи бензосѣрной кислоты съ избыткомъ ѣдкой извести, при сухой перегонкѣ многочисленныхъ органическихъ веществъ, напр. горючаго матеріала и т. д. Въ большихъ размѣрахъ она добывается изъ тяжелаго каменноугольнаго масла, состоящаго преимущественно изъ карболовой кислоты. См. также Acetum pyrolignosum № 7.

Приготовленіе чистой карболовой кислоты. Простая карболовая кислота (см. Acid. carbol. crud. № 17) требуетъ сложной обработки, чтобы ее совершенно освободить отъ всѣхъ красящихъ веществъ и смолистыхъ примѣсей, отъ остатковъ нафталина и его изомеровъ, и отъ крезола. Очистка основывается, главнымъ образомъ, на свойствѣ фенола образовать солеобразныя соединенія съ сильными основаніями. Полуочищенное креозотовое масло смѣшивается въ большихъ чанахъ съ—

не очень крѣпкимъ растворомъ ѣдкаго натра, помощью особыхъ крылатыхъ приспособленій и при этомъ нагрѣвается водяными парами, проходящими черезъ змѣеобразную трубу на днѣ чана. Этою операціею, продолжающеюся 1—2 часа, поддерживается образованіе карболата натрія или фенилата натрія C_6H_5ONa. Необходимо при томъ прибавлять достаточное количество ѣдкаго натра, и на столько разбавленнаго, чтобы растворъ образующейся соли выходилъ прозрачнымъ, а не млечнымъ. Очень крѣпкая щелочь растворяетъ также нафталинъ и другія нейтральныя вещества.

Послѣ нѣкотораго отстаиванія выпускаютъ нижній слой жидкости, содержащій растворъ карболата натрія, въ чаны, въ которыхъ послѣдній можетъ быть нагрѣваемъ водяными парами. Здѣсь прибавляютъ къ нагрѣтой до 90° жидкости столько свѣжеприготовленнаго густого известковаго молока, пока смѣсь не становится бѣлой и непрозрачною. Затѣмъ жидкость нагрѣваютъ въ теченіе 12 часовъ, причемъ поверхность покрывается густымъ, краснымъ, болѣе или менѣе пѣнистымъ слоемъ, состоящимъ преимущественно изъ извести, нафталина, смолистыхъ веществъ. Послѣ совершеннаго остыванія слой этотъ осторожно спускаютъ. Водяными парами, служащими для нагрѣванія, хотя и производится разбавленіе жидкости, но это способствуетъ выдѣленію нафталина.

Изъ этихъ сосудовъ затѣмъ выпускаютъ креозотовый щелокъ въ высокія, деревянныя бочки и прибавляютъ небольшое количество сѣрной кислоты уд. в. 1,5 или соляной кислоты, что способствуетъ выдѣленію нафталина, смолы и крезола, собирающихся въ одинъ слой. Послѣ отстаиванія ихъ удаляютъ. Отсюда креозотовый щелокъ опять выпускаютъ по возможности осторожно въ бочки, гдѣ его и разлагаютъ, прибавляя столько сѣрной кислоты уд. в. 1,5—1,6, чтобы получилась нейтральная сѣрнонатріевая соль. Въ покоѣ образуются изъ смѣси два слоя, изъ которыхъ верхній, маслянистый, состоитъ изъ нечистой карболовой кислоты, а нижній—изъ концентрированнаго раствора сѣрнонатріевой соли. Послѣдній выпускается, пока онъ еще не успѣлъ остыть и выкристаллизоваться, а верхній смѣшивается нѣсколько разъ съ небольшимъ количествомъ холодной воды и промывается, послѣ чего онъ перегоняется изъ желѣзной реторты; переходящая при 180—200° жидкость собирается отдѣльно. Перегоняющаяся до 180° жидкость состоитъ изъ воды съ незначительною примѣсью карболовой кислоты.

Если послѣ всего этого креозотовое или карболовое масло имѣетъ еще запахъ извѣстныхъ органическихъ сѣрныхъ соединеній (напр. сѣрнаго фенила), то требуется еще обработка его съ окисью свинца. Карболовое масло нагрѣваютъ въ перегонномъ кубѣ или другомъ подобномъ сосудѣ до 100° и медленно прибавляютъ при постоянномъ помѣшиваніи растворъ окиси свинца въ ѣдкомъ натрѣ, пока не исчезнетъ противный запахъ, или пока проба карболоваго масла послѣ разбавленія спиртомъ, при капаніи съ растворомъ окиси свинца въ ѣдкомъ натрѣ, не дастъ болѣе темнобураго осадка сѣрнистаго свинца PbS. Послѣ этой операціи къ помѣщенному въ другомъ сосудѣ и остывшему карболовому маслу прибавляютъ столько слабо разбавленной сѣрной кислоты, сколько требуется для насыщенія натра и для осажденія растворенной окиси свинца. Небольшой избытокъ кислоты не мѣшаетъ. Послѣ отстаиванія въ теченіи нѣсколькихъ дней прозрачное карболовое масло сливается.

Освобожденная отъ бо́льшей части воды и сѣрнистыхъ соединеній, карболовая кислота помѣщается въ мѣдный перегонный кубъ и смѣшивается съ такимъ количествомъ мелко растертой двухромокаліевой соли и достаточнымъ для разложенія послѣдней количествомъ сѣрной кислоты, сколько требуется для окисленія и разрушенія еще присутствующихъ красящихъ и дегтеподобныхъ веществъ. 300—400 ч. простой карболовой кислоты требуютъ около 1 ч. двухромокаліевой соли. Перегонъ подвергается вторичной дробной перегонкѣ. Онъ долженъ быть безцвѣтенъ, въ противномъ же случаѣ его подвергаютъ еще разъ обработкѣ съ усиленною пропорціею двухромокаліевой соли и сѣрной кислоты. Затѣмъ перегонъ карболовой кислоты оставляютъ въ покоѣ на нѣсколько недѣль, въ продолженіе которыхъ онъ или остается безцвѣтнымъ или окрашивается въ болѣе или менѣе красный цвѣтъ. Въ послѣднемъ случаѣ кислота снова насыщается растворомъ ѣдкаго натра, выдѣляется сѣрною кислотою, промывается, окисляется двухромокаліевою солью и сѣрною кислотою, но въ значительно меньшемъ количествѣ, чѣмъ раньше, перегоняется и, наконецъ, ректифицируется изъ стеклянныхъ ретортъ, наливается въ сосуды, въ которыхъ она медленно застываетъ при 10 до 5° тепла, и жидкая часть сливается осторожно съ кристалловъ. Равнымъ же образомъ можно очищать и концентрировать карболовую кислоту посредствомъ кристаллизаціи при +1 до 8° С.

За Laurent'омъ имѣется та заслуга, что онъ нашелъ практическій способъ приготовленія чистой карболовой кислоты. Müller, Church и др. усовершенствовали этотъ способъ. Müller напр. препятствуетъ растворенію пригорѣлыхъ

веществъ дѣйствіемъ атмосфернаго воздуха. Church растворяетъ нечистую кристаллизованную карболовую кислоту въ 20 ч. воды. Нерастворимыя въ послѣдней вещества, напр. крезолъ, флоролъ, нафталинъ и т. д. устраняются и водный растворъ насыщается поваренною солью. Такъ какъ карболовая кислота не растворима въ растворѣ хлористаго натрія, то она выдѣляется и ректифицируется надъ известью. Переходящая ниже 135° часть жидкости имѣетъ запахъ герани, вслѣдствіе чего Church предлагаетъ заглушить запахъ карболовой кислоты прибавленіемъ 0,3% геранинаго масла.

Съ 1889 года приготовляется Баденскою анилинъ-и содовою фабрикою искусственная карболовая кислота и выпускается въ продажу подъ названіемъ синтетической карболовой кислоты. Она получается изъ бензола. Сначала приготовляется, дѣйствіемъ дымящей сѣрной кислоты на бензолъ и слабомъ нагрѣваніи, бензосѣрная кислота $C_6H_5.SO_3H$.

$$C_6H_6 + H_2SO_4 = H_2O + C_6H_5.SO_3H.$$

Бензосѣрная кислота превращается въ свою каліевую соль, а послѣдняя сплавляется съ довольно значительнымъ избыткомъ ѣдкаго кали и получается такимъ образомъ сѣрнистокаліевая соль и фенолкалій

2 частицы бензосѣрнокаліевой соли $\begin{cases} C_6H_5. & SO_3K & K & OH \text{ *)} \\ C_6H_5. & SO_3K & K & OH \end{cases}$ (+)

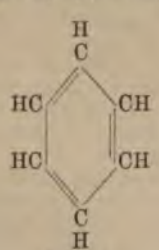
$$2[C_6H_5.SO_3K] + 4KOH = 2H_2O + 2SO_3K_2 + 2C_6H_5OK.$$

Изъ раствора фенолкалія выдѣляется свободный фенолъ соляною кислотою,

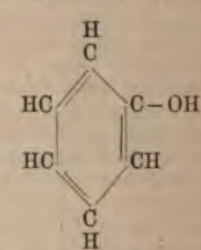
$$C_6H_5.OK + HCl = KCl + C_6H_5.OH,$$

а послѣдній очищается перегонкою. Этимъ способомъ, по крайней мѣрѣ, получается препаратъ, совершенно свободный отъ гомологовъ фенола (крезоловъ, ксиленоловъ и т. п.), такъ какъ бензолъ легко получается въ чистомъ видѣ, благодаря своей способности кристаллизоваться, а также и бензосѣрная кислота легко очищается превращеніемъ въ свою кальціевую или баріевую соль.

Химія. Карболовая кислота или фенолъ представляетъ типъ особаго класса органическихъ соединеній. Подъ названіемъ „феноловъ" мы подразумѣваемъ тѣ производныя бензола (и близкіе ему углеводороды ароматическаго ряда), въ которыхъ группы гидроксила непосредственно примыкаютъ къ бензольному ядру. Самое простое изъ этихъ соединеній, собственно фенолъ, и есть карболовая кислота $C_6H_5.OH$, происхожденіе которой отъ бензола выражается въ слѣдующихъ формулахъ.



бензолъ.



фенолъ.

Если поступилъ только одинъ водный остатокъ (OH) въ бензольное ядро, то фенолъ называется одноатомнымъ, напр.

$C_6H_5.OH$ карболовая кислота, фенолъ.
$C_6H_4.CH_3.OH$ крезолы.
$C_6H_3(CH_3)_2.OH$ ксиленолы.

При непосредственномъ соединеніи двухъ водныхъ остатковъ съ бензольнымъ ядромъ, происходящіе притомъ фенолы называются двухатомными, напр.

$C_6H_4(OH)_2$ пирокатехинъ, резорцинъ, гидрохинонъ.
$C_6H_3(CH_3)(OH)_2$ орсинъ.

При соединеніи трехъ водныхъ остатковъ съ бензольнымъ ядромъ фенолы имѣютъ названіе трехатомныхъ, напр.

$C_6H_3(OH)_3$ пирогаллолъ, флороглуцинъ.

---

*) Ради упрощенія здѣсь помѣщены въ уравненіи только 2 частицы KOH.

Содержаніе водныхъ остатковъ фенолы имѣютъ общее съ алкоголями, и, на самомъ дѣлѣ, въ теоретическомъ отношеніи они стоятъ близко къ послѣднимъ, а именно къ третичнымъ. Но отличаются они отъ алкоголей своими кислотными свойствами, что и сказывается въ ихъ наклонности соединяться съ основаніями.

Фенолы соединяются именно съ сильными основаніями, напр. гидратомъ извести, гидратомъ натрія, образуя солеобразныя соединенія, имѣющія названіе „феноловъ".

Такимъ образомъ фенолъ соединяется съ гидратомъ натрія въ фенолнатрій или фенолатъ натрія.

$$\underset{\text{фенолъ.}}{C_6H_5.OH} + \underset{\text{гидратъ натрія.}}{NaOH} = H_2O + \underset{\text{фенолнатрій.}}{C_6H_5.ONa}.$$

Хотя эти фенолаты довольно легко разлагаются — изъ нихъ выдѣляютъ уже самыя слабыя кислоты, напр. углекислота воздуха, свободный фенолъ—но они даютъ перемѣщеніемъ съ солями другихъ металловъ фенолаты, въ которыхъ водородный атомъ воднаго остатка замѣщается тяжелыми металлами. Такимъ образомъ получается изъ двухлористой ртути и фенолнатрія фенолатъ ртути $Hg(C_6H_5O)_2$. Эти фенолаты тяжелыхъ металловъ въ большинствѣ случаевъ образуютъ гораздо болѣе прочныя соединенія, чѣмъ фенолаты щелочей, по крайней мѣрѣ относительно углекислоты.

Водородный атомъ водныхъ остатковъ въ фенолахъ можетъ быть замѣненъ спиртнымъ остаткомъ; въ такомъ случаѣ получаются сложные эѳиры феноловъ, напр.

$C_6H_5.OCH_3$ = фенилметиловый эѳиръ или анизолъ.
$C_6H_5.OC_2H_5$ = фенилэтиловый эѳиръ или фенетолъ.

Кислотные остатки могутъ также замѣнить водородные атомы водныхъ остатковъ, напр.

$C_6H_5O.CH_3.CO$ = ацетофениловый эѳиръ.
$C_6H_5O.C_2H_5CO$ = бензофениловый эѳиръ.

Наконецъ могутъ быть также замѣщены H—атомы бензольнаго ядра другими группами. Такъ напр. получаются, замѣщеніемъ H—атомовъ галоидами, хлор—бром— и іодфенолы, напр. трибромфенолъ $C_6H_2Br_3OH$, при вступленіи азотнаго остатка—нитрофенолы, напр. $C_6H_2(NO_2)_3OH$ = пикриновая кислота; замѣщеніемъ H—атома сѣрнокислымъ остаткомъ SO_3H получаются фенолсульфокислоты, вступленіемъ амидоваго остатка образуются амидофенолы, напр. $C_6H_4(NH_2)OH$. = амидофенолъ.

Здѣсь слѣдуетъ обратить вниманіе на слѣдующее правило: если остатокъ, вступающій въ бензольное ядро фенола имѣетъ кислотныя свойства, то этимъ усиливается и кислотный характеръ соотвѣтствующаго фенола. По этому напр. трибромфенолъ и тринитрофенолъ представляютъ болѣе кислыя соединенія, чѣмъ самъ фенолъ; пикриновая кислота напр, легко разлагаетъ углекислыя соли, что фенолъ сдѣлать не въ состояніи. За то ослабляются кислотныя свойства феноловъ поступленіемъ основныхъ (напр. NH_2) группъ.

Изъ характерныхъ реакцій фенола болѣе важныя слѣдующія.

1) Водный растворъ фенола получаетъ съ малымъ количествомъ хлорнаго желѣза синефіолетовую окраску, неизмѣняющуюся нѣкоторое время. При прибавленіи большого количества хлорнаго желѣза получается цвѣтъ грязный; при прибавленіи соляной кислоты синій цвѣтъ переходитъ въ желтый.

2) Амміачный растворъ карболовой кислоты принимаетъ при доступѣ воздуха мало по малу темно-синюю окраску; если впускать въ безцвѣтный амміачный растворъ, при взбалтываніи, пары брома (но не свободный бромъ или бромную воду), то получается красивый лазуревый цвѣтъ (реакція Либермана).

3) Водный растворъ карболовой кислоты принимаетъ по прибавленіи реактива Миллона *) красный цвѣтъ. Въ разведенномъ растворѣ окраска происходитъ легче при слабомъ нагрѣваніи.

4) Наконецъ, бромная вода въ водныхъ растворахъ карболовой кислоты производитъ бѣлый осадокъ трибромфенола, состоящаго, какъ видно подъ микроскопомъ, изъ острыхъ, игольчатыхъ кристалловъ.

Далѣе имѣетъ значеніе для опредѣленія карболовой кислоты ея запахъ и остальныя физическія свойства, такъ какъ выше описанныя реакціи получаются, въ большей или меньшей степени, также и съ другими фенолами.

*) Для приготовленія реактива Миллона растворяютъ металлическую ртуть въ равномъ по вѣсу количествѣ дымящейся азотной кислоты, и смѣшиваютъ этотъ растворъ съ равнымъ объемомъ перегнанной воды.

Свойства. Фенолъ образуетъ безцвѣтные, въ нѣсколько сантиметровъ длиною, острые кристаллы, или кристаллическую, бѣлую или красноватую массу, уд. в. 1,065, которая, согласно требованію фармакопеи, должна плавиться при 40—42° въ прозрачную, безцвѣтную или красноватую, густоватую, сильно преломляющую лучи свѣта, жидкость, кипящую при 178—182°. При 100° улетучивается безъ остатка. При зажиганіи она горитъ бѣлымъ свѣтящимъ и коптящимъ пламенемъ, почти не оставляя остатка. Здѣсь слѣдуетъ замѣтить, что карболовая кислота сама собою не особенно легко воспламеняется. Но надо остерегаться плавить карболовую кислоту въ штанглазѣ надъ открытымъ огнемъ. Пары ея легко воспламеняются, и если штанглазъ лопнетъ, то карболовая кислота непремѣнно загорается и продолжаетъ горѣть довольно сильно. При этомъ улетучивается значительное количество несгорѣвшей кислоты, такъ что подобный случай, кромѣ всего остального, еще имѣетъ дурныя послѣдствія для здоровья. Расплавленная кислота застываетъ при 39,5° опять въ длинные безцвѣтные кристаллы, или кристаллическую массу. Но если къ расплавленной кислотѣ прибавлять около 8—10% воды, то она остается жидкою и при средней температурѣ, вѣроятно, вслѣдствіе образованія гидрата карболовой кислоты $C_6H_5.OH + {}^1/_2H_2O$. При прибавленіи 10% спирта карболовая кислота остается жидкою еще при—10°. Она имѣетъ запахъ характерный, не особенно непріятный; запахъ труднѣе опредѣляется въ застывшемъ препаратѣ, чѣмъ въ слабомъ (2%) растворѣ. Вкусъ слабаго воднаго раствора (1%) отзывается дымомъ; онъ жгучъ и языкъ на время анэстезируется. Крѣпкая карболовая кислота разрушаетъ кожу, или слизистыя оболочки; на кожѣ появляется бѣлое пятно, и она сходитъ черезъ нѣсколько дней.

Съ хлороформомъ, сѣроуглеродомъ, эѳиромъ, спиртомъ, кристаллическою уксусною кислотою, глицериномъ, эѳирными и жирными маслами она даетъ прозрачныя смѣси во всякой пропорціи; не смѣшивается съ нефтянымъ эѳиромъ и бензиномъ. Примѣсь 2% воды дѣлаетъ смѣсь съ хлороформомъ или сѣроуглеродомъ мутною и въ покоѣ выдѣляются капли воды. Чистая карболовая кислота даетъ при 15° съ 15 ч. воды прозрачный растворъ; 1 ч. воды съ 5 ч. карболовой кислоты даетъ прозрачную смѣсь или 5 ч. карболовой кислоты растворяютъ 1 ч. воды. Далѣе, она растворяется въ растворѣ ѣдкаго натра и вообще, образуетъ съ ѣдкими щелочами очень ѣдкія, кристаллизующіяся соединенія, растворимыя въ водѣ, спиртѣ, отчасти и въ эѳирѣ, которыя разлагаются уже углекислотою воздуха и принимаютъ желтый цвѣтъ отъ кислорода воздуха. Подобныя соединенія она даетъ съ окисью кальція или гидратомъ окиси кальція и перемѣщеніемъ образуетъ соединенія съ тяжелыми металлами. Углекислыя соли щелочей и щелочныхъ земель она не разлагаетъ. Далѣе, она свертываетъ яичный бѣлокъ и образуетъ съ клеемъ липкое, нерастворимое въ водѣ соединеніе. Съ крѣпкою сѣрною кислотою она смѣшивается, не окрашиваясь, причемъ образуются—на холодѣ ортофенолсульфо-кислота $C_6H_4(OH)SO_3H$ (1 : 2), при нагрѣваніи парафенолсульфо-кислота $C_6H_4(OH)SO_3H$ (1 : 4).

Первоначально безцвѣтная карболовая кислота принимаетъ иногда съ теченіемъ времени свѣтло- или даже темнокрасный цвѣтъ. Долгое время тщетно старались найти объясненіе такому явленію, пока

истекшемъ году Fabini не удалось открыть и приготовить въ чистомъ видѣ красящее вещество, названное имъ фенеритеномъ. Красящее вещество образуется при дѣйствіи на карболовую кислоту амміака въ присутствіи металловъ, причемъ отщепляется изъ кислоты пай воды и процессъ происходитъ сходный съ образованіемъ эѳировъ. Фенеритенъ въ водѣ не растворяется, но такъ какъ онъ легко растворяется въ карболовой кислотѣ, то приготовленный изъ красной кислоты водный растворъ имѣетъ красный цвѣтъ. Фенеритенъ обезцвѣчивается водородомъ in statu nascendi, но принимаетъ снова красный цвѣтъ подъ вліяніемъ воздуха, вслѣдствіе чего реакція возстановленія не оказалась пригодною для обезцвѣчиванія красной карболовой кислоты.

Впрочемъ, пока фенолъ только имѣетъ розовый цвѣтъ, и не перешелъ еще въ болѣе темный, красный, фармакопея его допускаетъ къ фармацевтическому употребленію.

Торговые сорта. Достоинство кристаллизованной карболовой кислоты въ торговлѣ теперь большею частію опредѣляется ея точкой плавленія. Въ прейскурантахъ значатся:

Acidum carbolicum crystallisatum 35—37° C.; Acidum carbolicum crystall. 39—40° C. (Phenol. absolut.),— послѣдній сортъ или въ свободныхъ кристаллахъ, или въ кристаллической массѣ. Наконецъ, Acidum carbolicum syntheticum 40—42° C. Согласно требованію фармакопеи допускается къ употребленію кристаллическая карболовая кислота, плавящаяся при 40—42° C., и растворяющаяся въ 15 ч. воды при 15° C. Приготовленъ ли такой препаратъ прямо изъ каменноугольнаго дегтя или изъ бензосѣрной кислоты—безразлично.

Синтетическая карболовая кислота имѣетъ по Ohlmüller'y (Arb. a. d. Kaiserl. Gesundheitsamt. Bd. VI. 89) такую же дезинфицирующую силу, какъ препараты изъ каменноугольнаго дегтя; также она дѣлается иногда красною при сохраненіи (Gehe's Bericht 1889).

Испытаніе. Послѣдняя фармакопея значительно возвысила требованія къ доброкачественности карболовой кислоты, сравнительно съ предпослѣднимъ изданіемъ. Третье изданіе фармакопеи предписало карболовую кислоту въ видѣ кристаллической массы, бѣлаго или красноватаго цвѣта, которая должна была плавиться при 44° и раствориться въ 40 ч. воды. Этимъ она допускала препаратъ, содержащій небольшія примѣси воды, высшихъ гомологовъ фенола (крезоловъ) и красящія вещества. Въ присутствіи крезоловъ точка плавленія карболовой кислоты понижается или увеличивается и растворимость въ водѣ значительно уменьшается. Требованіемъ фармакопеи: растворимости въ водѣ 1 : 15 и точки плавленія 40—42° предписывается употребленіе исключительно химически чистой карболовой кислоты, какъ она получается или приготовленіемъ изъ бензосѣрной кислоты или изъ каменноугольнаго фенола самою тщательнѣйшею очисткою. Примѣси красящихъ веществъ, какъ не имѣющихъ вліянія на дѣйствіе препарата, допускаются въ незначительномъ количествѣ. Требованія фармакопеи относительно доброкачественности слѣдующія:

1) Карболовая кислота образуетъ безцвѣтные, тонкіе, длинные кристаллы, или кристаллическую, бѣлую или красноватую массу, уд. в. 1,065. При выпариваніи фенола въ водяной банѣ на часовомъ стек-

лышкѣ не должно оставаться никакого остатка. — Хотя препаратъ, имѣющій розовый цвѣтъ, допускается къ употребленію, но нерѣдко требуется имѣть безцвѣтный фенолъ. Удастся ли найти средство, чтобы сохранить карболовую кислоту отъ образованія въ ней красящаго вещества, фенеритена (см. выше), покажетъ будущее. Пока остается, если желаютъ обезцвѣтить красную кислоту, прибавлять 8—10% воды, оставлять въ холодномъ мѣстѣ, пока смѣсь не застынетъ и сливать съ бѣлыхъ кристалловъ красный маточный растворъ. Но кристаллы эти, какъ содержащіе воду въ избыткѣ, можно употреблять только для приготовленія водныхъ растворовъ.

Гораздо лучше, обезцвѣчивать покраснѣвшую карболовую кислоту помощью перегонки, какъ это дѣлается въ данномъ случаѣ на химическихъ фабрикахъ. Для этой цѣли употребляютъ простой аппаратъ рис. 2., описанный подъ Acetanilidum № 1. Разумѣется, что подобную работу можетъ произвести только тотъ, кто владѣетъ извѣстною долею ловкости и нѣкоторою опытностью.

2) Фенолъ долженъ плавиться при 40—42° С., образуя прозрачную, безцвѣтную или красноватую, густоватую жидкость, сильно преломляющую лучи свѣта и кипящую при 178—182°. Опредѣленіе точки плавленія производится тѣмъ, что опускаютъ термометръ въ кислоту, только что расплавляющуюся и содержащую еще значительныя количества кристалловъ. Еще лучше помѣщать кислоту въ пробирную трубочку, въ шейкѣ которой посредствомъ пробки укрѣпленъ термометръ. Нагрѣваніе производятъ, погружая цилиндръ въ теплую воду, и осторожно взбалтывая. — Равнымъ же образомъ точка плавленія опредѣляется въ малыхъ и тонкихъ трубочкахъ, приготовляемыхъ растягиваніемъ обыкновенныхъ. Внутренній діаметръ такой трубочки долженъ быть около 1 миллиметра, стѣнки должны быть по возможности тонки (берутъ преимущественно реактивную трубочку). Трубочка привязывается къ термометру, въ нее помѣщается карболовая кислота и затѣмъ вставляется въ теплую воду. Давъ кислотѣ отвердѣть, опытъ повторяется еще разъ. Во избѣжаніе притягиванія влаги во время опыта, можно трубочку послѣ наливанія въ нее кислоты, еще разъ растягивать, оставляя самое тонкое отверстіе. Впрочемъ, необходимо передъ тѣмъ какъ приступить къ опыту, карболовую кислоту просушить въ эксикаторѣ, такъ какъ примѣсь самаго незначительнаго количества воды понижаетъ температуру плавленія на 1—2 градуса, напр. отъ 40° до 38°. Если найдена точка плавленія фенола ниже 40°, то это доказываетъ, что въ немъ находятся постороннія вещества, по всей вѣроятности крезолы. Въ такомъ случаѣ онъ и не растворится въ 15 ч. воды.

3) Фенолъ долженъ растворяться въ 15 ч. воды, образуя прозрачную нейтральную жидкость. Обливая 1 g. карболовой кислоты 15 g. воды и осторожно взбалтывая, производится раствореніе. Капельки, нерастворяющіяся по прибавленіи еще бо́льшаго количества воды, происходятъ отъ присутствующихъ углеводородовъ, но кислота, имѣющая должную точку плавленія, также не содержитъ подобнаго рода примѣсей. Требованіе, чтобы растворъ имѣлъ нейтральную реакцію, рѣдко бываетъ выполнимымъ, онъ всегда имѣетъ кислую реакцію.

4) Растворъ 20 ч. фенола въ 10 ч. спирта даетъ съ 1 ч. раствора хлорнаго желѣза грязно-зеленаго цвѣта жидкость, которая при разбавленіи водою до 1000 ч. окрашивается фіолетовымъ цвѣтомъ,

довольно постояннымъ. Реакція служитъ для отличія карболовой кислоты отъ другихъ феноловъ, напр. креозота. Слѣдуетъ придерживаться выше означенной пропорціи; растворивъ 2 g. карболовой кислоты въ 1 g. спирта, надо прибавить 2 капли раствора хлорнаго желѣза и разбавить до 100 ccm. Чѣмъ чище карболовая кислота, тѣмъ чище и фіолетовый цвѣтъ. По прибавленіи соляной кислоты фіолетовый цвѣтъ переходитъ въ желтый. Креозотъ при тѣхъ же условіяхъ даетъ грязновато-бурую, мутную жидкость.

5) Бромная вода производитъ въ растворѣ 1 ч. карболовой кислоты въ 50,000 ч. воды бѣлый, клочковатый осадокъ. И эта реакція служитъ для опредѣленія тождества карболовой кислоты. Бромная вода прибавляется до тѣхъ поръ, пока жидкость не получитъ ясно желтую окраску. Впрочемъ, въ столь сильно разбавленномъ растворѣ происходитъ образованіе осадка лишь черезъ нѣкоторое время, гораздо скорѣе реакція наступаетъ въ болѣе крѣпкомъ растворѣ (1 : 1000). Выдѣляющійся осадокъ состоитъ изъ трибромфенола $C_6H_2Br_3.OH$ и имѣетъ клочковатый видъ для невооруженнаго глаза, подъ микроскопомъ наблюдаются уже при незначительномъ увеличеніи красивые, длинные кристаллы.

Сохраненіе и отпускъ. При сохраненіи карболовой кислоты, хотя она и обладаетъ ядовитыми свойствами, фармакопея не предписываетъ принятія особыхъ мѣръ предосторожности. Большіе запасы сохраняются въ стклянкахъ изъ синяго или желтаго стекла въ прохладномъ мѣстѣ.

Въ рецептурѣ карболовая кислота употребляется преимущественно въ водяныхъ или масляныхъ растворахъ. Въ первомъ случаѣ пользуются разжиженной кислотой, въ послѣднемъ не безполезно, имѣть въ запасѣ смѣсь изъ равныхъ частей карболовой кислоты и масла. Всякій разъ при отпускѣ слѣдуетъ убѣдиться, не находится ли въ растворѣ части нерастворенной карболовой кислоты, которыя при пользованіи растворомъ могутъ произвести сильно раздражающее дѣйствіе. При отпускѣ карболовой кислоты in substantia, стклянка, имѣющая по закону особую коническую форму, снабжается, сверхъ того, надписью „осторожно“.

Пилюли изъ карболовой кислоты приготовляются, лучше всего, помощью Ungt. cereum съ индифферентными растительными порошками.

Дѣйствіе и примѣненіе. Карболовая кислота обладаетъ сильными противогнилостными и противобродильными свойствами. Она весьма сильный ядъ для низшихъ организмовъ. Какъ уже замѣчено, она въ чистомъ видѣ или концентрированномъ состояніи дѣйствуетъ прижигающимъ образомъ на кожу и слизистыя оболочки. Въ сильно разведенномъ состояніи она дѣйствуетъ противовоспалительно. Поэтому карболовая кислота наружно употребляется въ самыхъ разнообразныхъ формахъ при лѣченіи ранъ по старому способу Листера; какъ вода, для полосканія рта и горла, для ингаляцій, умыванія, для выполаскиванія самыхъ разнообразныхъ полостей тѣла, для дезинфекціи рукъ, инструментовъ и перевязочныхъ принадлежностей. При примѣненіи противъ кожныхъ болѣзней, чесотки, лишаевъ, язвъ, укусовъ отъ змѣй, насѣкомыхъ и т. д., карболовая кислота употребляется въ растворѣ 1—3 ч. кислоты на 100 ч. воды; для полосканія рта и горла 1 : 200—250, для впрыскиваній въ мочеиспускательный каналъ, для клистировъ 1 : 500 — 1000. — Если карболовая кислота употребляется съ какимъ нибудь жиромъ, напримѣръ, въ видѣ мази противъ лишаевъ и другихъ кожныхъ болѣзней, то можно увеличить количество кислоты до 1 ч. на 20—30 ч. Какъ прижигающее на маленькихъ поверхностяхъ она смѣшивается также съ глицериномъ по равной части и до пятернаго количества послѣдняго. Подъ названіемъ карболовой воды, Aqua carbolisata, отпускается 3% феноловый

лышкѣ не должно оставаться никакого остатка. — Хотя препаратъ, имѣющій розовый цвѣтъ, допускается къ употребленію, но нерѣдко требуется имѣть безцвѣтный фенолъ. Удастся ли найти средство, чтобы сохранить карболовую кислоту отъ образованія въ ней красящаго вещества, фенеритена (см. выше), покажетъ будущее. Пока остается, если желаютъ обезцвѣтить красную кислоту, прибавлять 8—10% воды, оставлять въ холодномъ мѣстѣ, пока смѣсь не застынетъ и сливать съ бѣлыхъ кристалловъ красный маточный растворъ. Но кристаллы эти, какъ содержащіе воду въ избыткѣ, можно употреблять только для приготовленія водныхъ растворовъ.

Гораздо лучше, обезцвѣчивать покраснѣвшую карболовую кислоту помощью перегонки, какъ это дѣлается въ данномъ случаѣ на химическихъ фабрикахъ. Для этой цѣли употребляютъ простой аппаратъ рис. 2., описанный подъ Acetanilidum № 1. Разумѣется, что подобную работу можетъ произвести только тотъ, кто владѣетъ извѣстною долею ловкости и нѣкоторою опытностью.

2) Фенолъ долженъ плавиться при 40—42° С., образуя прозрачную, безцвѣтную или красноватую, густоватую жидкость, сильно преломляющую лучи свѣта и кипящую при 178—182°. Опредѣленіе точки плавленія производится тѣмъ, что опускаютъ термометръ въ кислоту, только что расплавляющуюся и содержащую еще значительныя количества кристалловъ. Еще лучше помѣщать кислоту въ пробирную трубочку, въ шейкѣ которой посредствомъ пробки укрѣпленъ термометръ. Нагрѣваніе производятъ, погружая цилиндръ въ теплую воду, и осторожно взбалтывая. — Равнымъ же образомъ точка плавленія опредѣляется въ малыхъ и тонкихъ трубочкахъ, приготовляемыхъ растягиваніемъ обыкновенныхъ. Внутренній діаметръ такой трубочки долженъ быть около 1 миллиметра, стѣнки должны быть по возможности тонки (берутъ преимущественно реактивную трубочку). Трубочка привязывается къ термометру, въ нее помѣщается карболовая кислота и затѣмъ вставляется въ теплую воду. Давъ кислотѣ отвердѣть, опытъ повторяется еще разъ. Во избѣжаніе притягиванія влаги во время опыта, можно трубочку послѣ наливанія въ нее кислоты, еще разъ растягивать, оставляя самое тонкое отверстіе. Впрочемъ, необходимо передъ тѣмъ какъ приступить къ опыту, карболовую кислоту просушить въ эксикаторѣ, такъ какъ примѣсь самаго незначительнаго количества воды понижаетъ температуру плавленія на 1—2 градуса, напр. отъ 40° до 38°. Если найдена точка плавленія фенола ниже 40°, то это доказываетъ, что въ немъ находятся постороннія вещества, по всей вѣроятности крезолы. Въ такомъ случаѣ онъ и не растворится въ 15 ч. воды.

3) Фенолъ долженъ раствориться въ 15 ч. воды, образуя прозрачную нейтральную жидкость. Обливая 1 g. карболовой кислоты 15 g. воды и осторожно взбалтывая, производится растворенie. Капельки, нерастворяющіяся по прибавленіи еще бóльшаго количества воды, происходятъ отъ присутствующихъ углеводородовъ, но кислота, имѣющая должную точку плавленія, также не содержитъ подобнаго рода примѣсей. Требованіе, чтобы растворъ имѣлъ нейтральную реакцію, рѣдко бываетъ выполнимымъ, онъ всегда имѣетъ кислую реакцію.

4) Растворъ 20 ч. фенола въ 10 ч. спирта даетъ съ 1 ч. раствора хлорнаго желѣза грязно-зеленаго цвѣта жидкость, которая при разбавленіи водою до 1000 ч. окрашивается фіолетовымъ цвѣтомъ,

Исторія. Существующій въ торговлѣ, еще 8 лѣтъ тому назадъ, фенолъ содержалъ всегда немного воды, представляя собою маркую, кристаллическую массу, отвѣшиваніе которой было сопряжено извѣстными неудобствами. По этой причинѣ было предписано, еще въ то время, Германскою фармакопеею, имѣть въ запасѣ выше описанный жидкій фенолъ, который, оказавшись очень удобнымъ, былъ принятъ въ послѣдствіи и нашею фармакопеею.

Приготовленіе. Во избѣжаніе окрашиванія препарата, употребляется вскипяченная перегнанная пода и кислота старательно предохраняется во время операціи отъ пыли. Сплавленіе кислоты, находящейся обыкновенно въ оригинальныхъ стклянкахъ, производится такъ, что послѣ удаленія пробки, обвертываютъ бутылку полотенцемъ, ставятъ въ сосудъ съ водою 20—25°, которая скоро нагрѣвается до 50—60°. Прежде чѣмъ превращаться въ жидкое состояніе, кристаллическій фенолъ расширяется и легло можетъ раздавить стеклянку, при с к о р о м ъ же нагрѣваніи часть фенола, прилегающая къ стѣнкамъ сосуда, разжижается первою (B. H i r s c h). Болѣе объемистые стклянки, въ 5 фунтовъ и болѣе, вставляютъ въ сосудъ съ водою на соломенный кружокъ. При непосредственномъ прикосновеніи бутылки къ металлическому дну водяной бани, стклянка легко можетъ лопнуть.

Полученіе карболовой кислоты, не застывающей при обыкновенной температурѣ, послѣ прибавленія извѣстнаго количества воды, основывается на томъ, что карболовая кислота, вѣроятно, образуетъ съ водою нѣсколько гидратовъ, имѣющихъ при обыкновенной температурѣ жидкую консистенцію. Одинъ такой гидратъ, соотвѣтствующій формулѣ $C_6H_5.OH + {}^1/_2H_2O$ образуется изъ 94 ч. фенола съ 9 ч. воды, или вычисленъ на 100—изъ 100 ч. фенола и 9,575 ч. воды. Какъ видно, пропорція въ круглыхъ числахъ составляетъ препаратъ фармакопеи.

Послѣ образованія гидрата $C_6H_5.OH + 2H_2O$, требующаго на 94 ч. фенола=36 ч. воды, или на 100 ч. фенола 38,2 ч. воды, повидимому уже исчерпана способность фенола образовать химическое соединеніе съ водою при обыкновенной температурѣ, см. ниже.

Свойства. Жидкая карболовая кислота образуетъ безцвѣтную, или слегка красноватую, густоватую жидкость, имѣющую запахъ и жгучій вкусъ чистаго фенола, и 1,058—1,059 уд. вѣса. Она даетъ съ равнымъ объемомъ глицерина прозрачную смѣсь, съ двойнымъ объемомъ эѳира такую же безцвѣтную, прозрачную жидкость. Реакціи съ хлорнымъ желѣзомъ въ водномъ (фіолетовый цвѣтъ) и въ спиртномъ растворахъ (зеленоватый), одинаковы съ реакціями чистаго фенола; бромная вода также образуетъ въ разбавленномъ водномъ растворѣ бѣлый осадокъ. При температурѣ ниже $+8^0$ разжиженный фенолъ застываетъ въ кристаллическую массу.

Иногда случается, что жидкая карболовая кислота остается жидкою и при болѣе низкой температурѣ; въ такомъ случаѣ обыкновенно достаточно малѣйшаго сотрясенія, чтобы превратить ее мгновенно въ кристаллическую массу.

Несмотря на всѣ предосторожности, жидкость, вначалѣ безцвѣтная, принимаетъ красноватый цвѣтъ. (См. Acid. carbol. cryst.).—Хотя такая кислота не вредна и допускается къ употребленію, но лучше ее употреблять только для цвѣтныхъ смѣсей, тѣмъ болѣе, что есть возможность, всегда имѣть въ запасѣ безцвѣтную карболовую кислоту.

Впрочемъ, если оставить приготовленный съ краснымъ феноломъ растворъ (Acidum carbolicum solutum) нѣсколько времени въ покоѣ, то

красящее вещество по большей части выдѣляется, и послѣ фильтрованія получается почти безцвѣтный растворъ.

Испытаніе. Фармакопея требуетъ, чтобы жидкій фенолъ былъ прозраченъ, безцвѣтенъ (или красноватъ). Для опредѣленія крѣпости данной кислоты употребляется слѣдующій простой способъ: въ колбочку отмѣряютъ 10 ccm. жидкаго фенола, имѣющаго температуру 15°, и прибавляютъ изъ бюретки 2,3 ccm. перегнанной воды, имѣющей также температуру 15°. Послѣ взбалтыванія мутная смѣсь должна сдѣлаться прозрачною и оставаться прозрачною при 15°. Необходимо, обратить вниманіе на температуру: при болѣе низкой температурѣ, правильно приготовленный растворъ можетъ дѣлаться мутнымъ, при болѣе высокой — достаточно и нагрѣванія рукою — даже при прибавленіи еще нѣсколько лишнихъ $^1/_{10}$ ccm. воды, жидкость можетъ оставаться прозрачною.

Испытаніе это основано на образованіи уже упомянутаго гидрата $C_6H_5.OH + 2H_2O$. —Въ 10 ccm. Acid. carbolic. liquef. находятся, круглымъ числомъ, 9,1 g. фенола и 0,9 g. воды, такъ что 9,1 g. фенола въ состояніи поглотить 0,9 + 2,3 g., итого 3,2 g. воды, не образуя мути при 15°. Высчитано на 100 ч. должно получаться изъ 100 ч. фенола и 35,2 ccm. воды прозрачная жидкость.

Полученіе при описанныхъ условіяхъ мутнаго раствора служитъ доказательствомъ, что препаратъ содержитъ воды больше, чѣмъ слѣдуетъ. На незначительное количество воды, находящуюся въ кристаллизованномъ фенолѣ, обращено вниманіе приведенными цифрами.

Сохраненіе. Жидкій фенолъ сохраняется въ хорошо закупоренной стклянкѣ съ притертою пробкою въ темномъ и прохладномъ мѣстѣ. Однакожъ, температура не должна опускаться ниже + 10°, такъ какъ при + 8° препаратъ застываетъ въ кристаллическую массу.

Примѣненіе. Жидкая карболовая кислота употребляется преимущественно для облегченія работы въ рецептурѣ, при приготовленіи водныхъ и спиртныхъ растворовъ карболовой кислоты, мазей и подобныхъ лѣкарственныхъ формъ. При отпускѣ она считается на $^1/_{10}$ часть больше кристаллизованной, напр. вмѣсто 10 гранъ послѣдней—11 гранъ жидкой, вмѣсто 5 гранъ—$5^1/_2$ гранъ и т. д.

20. Acidum carbolicum solutum.

Solutio Phenoli. Aqua carbolisata s. phenylata. Растворъ карболовой кислоты. Карболовая или феноловая вода. Karbolwasser. Phenolwasser. Eau phéniquée. Carbolic water. Phenol-water.

Rp. Acidi carbolici liquefacti partes triginta tres. . 33
Aquae destillatae partes nongentas sexaginta septem 967
Misceantur.

Карболовая вода безцвѣтна, прозрачна, карболоваго запаха, сладковато-жгучаго вкуса. Содержитъ 3% карболовой кислоты.

Приготовляется ex tempore.

Исторія. Во Франціи въ 1860—1862 годахъ много примѣнялась Eau phéniquée —растворъ 1 ч. фенола въ 99 ч. воды. Въ третье изданіе Россійской фармакопеи вомѣщена 1% карболовая вода, которую настоящее изданіе замѣняетъ 3%—растворомъ фенола.

Приготовленіе. Берутъ безцвѣтный жидкій фенолъ и свѣжую перегнанную воду, потому что фармакопея предписываетъ безцвѣтный растворъ фенола, и приготовляютъ его ex tempore.

Такъ какъ жидкій фенолъ фармакопеи приготовленъ изъ 10 ч. фенола и 1 ч. воды, то 33 ч. Acid. carbolic. liquefact. соотвѣтствуютъ 30 ч. чистаго фенола и карболовая вода содержитъ слѣдовательно 3% фенола.

Свойства. Свѣжеприготовленная карболовая вода безцвѣтна; черезъ нѣкоторое время она окрашивается въ желтый цвѣтъ. (Причины этому явленію см. Acid. carbolic. cryst.,—образованіе красящаго вещества—феперитена).

Трехпроцентный карболовый растворъ имѣетъ то преимущество передъ пятипроцентнымъ, что онъ не мутнѣетъ при низкой температурѣ и не выдѣляетъ при этомъ фенола. Но при приготовленіи его слѣдуетъ обратить вниманіе, чтобы прибавленная карболовая кислота на самомъ дѣлѣ растворилась въ водѣ, а не оставалась бы на днѣ стклянки въ видѣ маслообразныхъ капель. Поэтому не слѣдуетъ карболовую воду приготовлять и отпускать въ глиняныхъ кувшинахъ, не позволяющихъ слѣдить за состояніемъ препарата.

Въ интересахъ сохранимости препарата, его слѣдуетъ предохранять отъ дѣйствія свѣта и воздуха.

Примѣненіе. Касательно примѣненія карболовой кислоты все необходимое сообщено уже въ № 18. Карболовая вода представляетъ ту форму, въ которой фенолъ служитъ для промыванія ранъ и въ которой онъ употребляется публикою чаще всего и въ наибольшемъ количествѣ. Такъ какъ карболовая кислота, принятая внутрь, производитъ дѣйствіе сильнаго яда, то карболовую воду въ ручной продажѣ всегда слѣдуетъ отпускать съ надписью „наружное“.

*21. Acidum chloro-nitrosum.

Acidum hydrochloro-nitricum. Aqua regia s. regis. Смѣсь хлористоводородной кислоты съ азотною. Царская водка. Königswasser. Salpetersalzsäure. Diluted nitro-hydrochloric acid.

Rp. Acidi hydrochlorati crudi 29% partes tres..... 3
Acidi nitrici crudi 53% partem unam 1
Misceantur.

Приготовляется ex tempore.

Этой смѣси старые алхимики давали названіе царской водки, потому что они только съ ея помощью были въ состояніи растворить золото—царя металловъ. Ни соляная, ни азотная кислота, отдѣльно взятыя, не растворяютъ золота, но только въ смѣси, въ которой оба пре-

красящее вещество по большей части выдѣляется, и послѣ фильтрованія получается почти безцвѣтный растворъ.

Испытаніе. Фармакопея требуетъ, чтобы жидкій фенолъ былъ прозраченъ, безцвѣтенъ (или красноватъ). Для опредѣленія крѣпости данной кислоты употребляется слѣдующій простой способъ: въ колбочку отмѣрѣютъ 10 ccm. жидкаго фенола, имѣющаго температуру 15°, и прибавляютъ изъ бюретки 2,3 ccm. перегнанной воды, имѣющей также температуру 15°. Послѣ взбалтыванія мутная смѣсь должна сдѣлаться прозрачною и оставаться прозрачною при 15°. Необходимо, обратить вниманіе на температуру: при болѣе низкой температурѣ, правильно приготовленный растворъ можетъ дѣлаться мутнымъ, при болѣе высокой — достаточно и нагрѣванія рукою — даже при прибавленіи еще нѣсколько лишнихъ $^1/_{10}$ ccm. воды, жидкость можетъ оставаться прозрачною.

Испытаніе это основано на образованіи уже упомянутаго гидрата $C_6H_5.OH + 2H_2O$. — Въ 10 ccm. Acid. carbolic. liquef. находятся, круглымъ числомъ, 9,1 g. фенола и 0,9 g. воды, такъ что 9,1 g. фенола въ состояніи поглотить 0,9 + 2,3 g., итого 3,2 g. воды, не образуя мути при 15°. Высчитано на 100 ч. должно получаться изъ 100 ч. фенола и 35,2 ccm. воды прозрачная жидкость.

Полученіе при описанныхъ условіяхъ мутнаго раствора служитъ доказательствомъ, что препаратъ содержитъ воды больше, чѣмъ слѣдуетъ. На незначительное количество воды, находящуюся въ кристаллизованномъ фенолѣ, обращено вниманіе приведенными цифрами.

Сохраненіе. Жидкій фенолъ сохраняется въ хорошо закупоренной стклянкѣ съ притертою пробкою въ темномъ и прохладномъ мѣстѣ. Однакожъ, температура не должна опускаться ниже + 10°, такъ какъ при + 8° препаратъ застываетъ въ кристаллическую массу.

Примѣненіе. Жидкая карболовая кислота употребляется преимущественно для облегченія работы въ рецептурѣ, при приготовленіи водныхъ и спиртныхъ растворовъ карболовой кислоты, мазей и подобныхъ лѣкарственныхъ формъ. При отпускѣ она считается на $^1/_{10}$ часть больше кристаллизованной, напр. вмѣсто 10 гранъ послѣдней—11 гранъ жидкой, вмѣсто 5 гранъ—$5^1/_2$ гранъ и т. д.

---

20. Acidum carbolicum solutum.

Solutio Phenoli. Aqua carbolisata s. phenylata. Растворъ карболовой кислоты. Карболовая или феноловая вода. Karbolwasser. Phenolwasser. Eau phéniquée. Carbolic water. Phenol-water.

Rp. Acidi carbolici liquefacti partes triginta tres.. 33
Aquae destillatae partes nongentas sexaginta septem 967
Misceantur.

Карболовая вода безцвѣтна, прозрачна, карболоваго запаха, сладковато-жгучаго вкуса. Содержитъ 3% карболовой кислоты.

Приготовляется ex tempore.

отъ приставшаго къ нимъ маточнаго разсола и промываются самою крѣпкою азотною кислотою (уд. в. 1,46), которая не должна имѣть желтаго цвѣта отъ примѣсей азотистой кислоты, также посредствомъ воздушнаго насоса, до тѣхъ поръ, пока не останется и слѣдовъ сѣрной кислоты. Если послѣ этого пропустить сухую струю воздуха сквозь сосудъ, нагрѣвая послѣдній до 60—80° С., то получится кислота, совершенно свободная отъ различныхъ примѣсей, въ видѣ сухихъ, большихъ, блестящихъ кристалловъ (способъ Бунзена).

2) Тоже самое достигается и другимъ способомъ: 10 ч. двухромокаліевой соли растворяютъ въ 17 ч. кипящей воды и остывшій до средней температуры растворъ разлагаютъ 25 частями крѣпкой сѣрной кислоты. При охлажденіи хромовая кислота выдѣляется въ видѣ красныхъ кристалловъ, содержащихъ сѣрную кислоту. Жидкость сливаютъ, кристаллы хромовой кислоты помѣщаютъ въ стеклянную воронку, закрытую стеклянною ватою и покрываютъ воронку; или разсыпаютъ кристаллы на пористую глиняную тарелку, (или за неимѣніемъ таковой, просто на чистый кирпичъ) и покрываютъ стекляннымъ колоколомъ для предостереженія отъ влаги воздуха. Послѣ освобожденія кристалловъ, такимъ способомъ, отъ бо́льшей части маточнаго разсола, ихъ растворяютъ въ 3 ч. воды и прибавляютъ къ раствору хромобаріевую соль, которая отдаетъ своей хромовой кислоты столько, на сколько барій имѣетъ возможность соединиться съ сѣрною кислотою, образуя нерастворимую сѣрнобаріевую соль. Небольшой избытокъ хромобаріевой соли безвреденъ, потому что и эта соль очень трудно въ водѣ растворяется. Растворъ хромовой кислоты фильтруется сквозь песокъ, промытый соляною кислотою и водою, или сквозь стеклянный порошокъ, выпаривается въ вакуумѣ и оставляется для кристаллизаціи надъ сѣрною кислотою.

Употребляется столь значительный избытокъ сѣрной кислоты по двумъ причинамъ. Во первыхъ сѣрная кислота служитъ для разложенія хромовой соли, а во вторыхъ—какъ средство, поглощающее воду, такъ какъ въ противномъ случаѣ, при употребленіи меньшаго количества сѣрной кислоты, не выкристаллизовывается хромовая кислота, потому что она очень гигроскопична въ присутствіи сѣрной кислоты.

Химія. Названіе препарата „хромовою кислотою“ въ строгомъ смыслѣ слова не вѣрно. Соотвѣтствующее формулѣ CrO_3 соединеніе слѣдуетъ назвать трехокисью хрома (Cr_2O_3 называется окисью хрома) или хромовымъ ангидридо́мъ.

Соотвѣтствующій этому ангидриду гидратъ хромовой кислоты CrO_4H_2, неизвѣстенъ (Moissan утверждаетъ его разъ получившимъ, Ann. Chem. Phys. [6] 5. 570), но по всей вѣроятности онъ существуетъ въ водномъ растворѣ хромовой кислоты, хотя при испареніи послѣдняго всегда получается опять CrO_3. При разложеніи двухромокаліевой соли сѣрною кислотою слѣдовало бы ожидать получить свободную хромовую кислоту CrO_4H_2 или двухромовую кислоту $Cr_2O_7H_2$. Но такъ какъ обѣ не могутъ существовать въ свободномъ состояніи, то отъ нихъ отщепляется вода и получается прямо ангидридъ. Химическій процессъ объясняется слѣдующимъ уравненіемъ:

$$\underset{\text{двухромокаліевая соль}}{Cr_2O_7K_2} + \underset{\text{сѣрная кислота}}{2H_2SO_4} = \underset{\text{двусѣрнокаліевая соль}}{2KHSO_4} + \underset{\text{хромовый ангидридъ}}{2CrO_3} + \underset{\text{вода.}}{H_2O}$$

Соли хромовой кислоты происходятъ или отъ нормальной хромовой кислоты CrO_4H_2, или отъ имѣющей бо́льшее практическое значеніе двухромовой кислоты $Cr_2O_7H_2$. Соли щелочей растворяются въ водѣ, соли щелочныхъ земель (исключая хромокальціевую соль) и тяжелыхъ металловъ въ водѣ трудно растворяются, или совсѣмъ не растворяются.

Хромовый ангидридъ (Acidum chromicum фармакопеи) при извѣстныхъ условіяхъ теряетъ половину своего кислорода и превращается въ окись хрома $2CrO_3 = Cr_2O_3 + 3O$. По этой причинѣ онъ является отличнымъ окислителемъ. Кислородъ выдѣляется:

1) При накаливаніи безводной хромовой кислоты до 250° и выше.

2) При нагрѣваніи хромовой кислоты съ сѣрною кислотою

$$2CrO_3 + 3H_2SO_4 = Cr_2(SO_4)_3 + 3H_2O + 3O.$$

3) При нагрѣваніи хромовой кислоты съ соляною кислотою

$$2CrO_3 + 12HCl = Cr_2Cl_6 + 6H_2O + 3Cl_2$$

Въ послѣднемъ случаѣ выдѣляется въ свободномъ видѣ не кислородъ, а эквивалентное 3 атомамъ кислорода количество хлора $= 3Cl_2$.

4) При соприкосновеніи хромовой кислоты съ легко окисляющимися неорганическими (SO_2, SH_2) или органическими веществами, напр. спиртомъ, эѳиромъ и др.

Вмѣсто хромовой кислоты употребляютъ для окисленія обыкновенно болѣе дешевые растворы двухромокаліевой соли съ сѣрною кислотою. Въ обоихъ случаяхъ выдѣленіе кислорода узнается тѣмъ, что желтокрасный цвѣтъ хромовой кислоты переходитъ въ зеленый или фіолетовый цвѣтъ окиси хрома и ея солей.

Свойства. Хромовая кислота фармакопеи образуетъ кристаллы темнаго, бурокраснаго цвѣта, со стальнымъ блескомъ, притягивающіе влагу изъ воздуха и расплывающіеся въ бурую жидкость. Уд. в. 2,82. Чистая хромовая кислота, т. е. несодержащая сѣрной кислоты, не сырѣетъ и не расплывается на воздухѣ. Она легко растворяется въ водѣ, а также и въ слабомъ спиртѣ, образуя желто-краснаго цвѣта жидкость кислой реакціи. При накаливаніи хромовой кислоты кристаллы плавятся, при чемъ красный цвѣтъ переходитъ почти въ черный, и разлагаются при 300° на окись хрома и кислородъ. Окисляющіяся органическія и неорганическія вещества ее раскисляютъ, особенно при нагрѣваніи, превращая въ окись хрома, вслѣдствіе чего растворъ хромовой кислоты нельзя фильтровать сквозь бумагу. Реакція раскисленія бываетъ часто очень сильна, такъ что напр. нѣсколько капель безводнаго спирта или эѳира, при опусканіи на растертую и подогрѣтую хромовую кислоту, загораются. При нагрѣваніи съ сѣрною кислотою образуются сѣрнохромовая соль и кислородъ; съ соляною кислотою—зеленый хлорный хромъ и хлоръ. При взбалтываніи воднаго раствора хромовой кислоты съ небольшимъ количествомъ перекиси водорода и эѳира, смѣсь окрашивается въ яркоголубой цвѣтъ, и эѳиръ, выдѣляясь изъ смѣси, окрашенъ въ темноголубой цвѣтъ. Окрашивающее вещество принимается нѣкоторыми за перехромовую кислоту (Cr_2O_7), очень непостоянный продуктъ окисленія хрома, между тѣмъ какъ Moissan его считаетъ соединеніемъ хромовой кислоты съ перекисью водорода, формулы $CrO_3 . H_2O_2$.

Испытаніе. 1) Хромовая кислота фармакопеи образуетъ темнобурокрасные призматическіе кристаллы, со стальнымъ блескомъ, притягивающіе влагу изъ воздуха, благодаря содержанію въ нихъ сѣрной кислоты (химически чистая хромовая кислота не сырѣетъ на воздухѣ). Этимъ, слѣдовательно, допускается содержаніе въ хромовой кислотѣ сѣрной кислоты.

2) При накаливаніи 1 g. хромовой кислоты должно получиться 0,76 g. окиси хрома. 1 g. кислоты помѣщается въ фарфоровую чашку и нагрѣвается медленно. При 190—200° кислота плавится, причемъ получается темнокрасная, почти черная жидкость. Выше 250° начинается выдѣленіе кислорода. По окончаніи выдѣленія газа калятъ зеленый остатокъ нерастворимой въ водѣ окиси хрома, недолгое время въ краснокалильномъ жару и вѣшаютъ послѣ остыванія надъ сѣрною кислотою. Остатокъ долженъ вѣсить 0,76 g. Теперь остатокъ нагрѣвается съ водою и фильтруется. Фильтратъ долженъ быть почти безцвѣтенъ (желтый цвѣтъ можетъ произойти отъ двухромокаліевой соли) и долженъ давать при выпариваніи на часовомъ стеклышкѣ лишь незначительный остатокъ.

Сохраненіе. Такъ какъ хромовая кислота раскисляется многими органическими веществами, къ которымъ принадлежатъ и пробки, то она должна быть сохраняема въ банкахъ съ притертыми стеклянными пробками. Не слѣдуетъ забывать, послѣ употребленія горлышко и пробку вытирать пропускною бумагою, потому что хромовая кислота имѣетъ свойство склеивать стекло. Вообще благодаря и остальнымъ ея свойствамъ она должна сохраняться съ предосторожностью (списокъ Б.).

Примѣненіе. Хромовая кислота употребляется исключительно (и то рѣдко) какъ мѣстное прижигающее средство. Прижигающее дѣйствіе основано на окисляющихъ свойствахъ хромовой кислоты и на способности свертывать бѣлокъ. Растворенная въ 1—2 ч. воды, она служитъ прижигающимъ при мозоляхъ, кондиломахъ, бородавкахъ и губчатыхъ наростахъ; въ 4—6 ч. воды, она болѣе дѣйствуетъ высушивающимъ и вяжущимъ образомъ, заставляя животныя волокна съеживаться. Мѣста, смоченныя концентрированнымъ растворомъ кислоты, окрашиваются въ темно-коричневый цвѣтъ, затѣмъ на нихъ образуется сине-черный сухой струпъ, который по прошествіи 2—3 дней отпадаетъ, оставляя послѣ себя язву, покрывающуюся въ теченіе двухъ дней грануляціями. Растворенная въ приблизительно 10—15 ч. воды хромовая кислота особенно ускоряетъ образованіе рубца. Мѣстное примѣненіе кислоты можетъ, при всасываніи, вызвать симптомы отравленія; рвоту, поносъ и коллапсъ. Противоядіемъ противъ введенной въ желудочные пути хромовой кислоты служатъ известковая вода, бѣлочный растворъ, молоко и сахарная известь.

Въ виду того что бѣлокъ свертывается и затвердѣваетъ отъ дѣйствія хромовой кислоты, то послѣдняя (въ 5—10% растворѣ) служитъ для сохраненія анатомическихъ препаратовъ.

Торгующіе лошадьми употребляютъ хромовую кислоту для краски лошадиныхъ волосъ, также употребляется она для краски и протравки дерева, тканей и пряжи. Послѣднія легко воспламенимы, какъ и окрашенныя пикриновой кислотой. Достаточно упасть искрѣ, чтобы ихъ быстро уничтожить.

---

23. Acidum citricum.

Лимонная кислота. Citronensäure. Acide du citron. Citrate normal. Citric acid.

Исторія. Лимонная кислота была открыта Scheele'мъ (въ 1784 г.) въ лимонномъ сокѣ и опредѣлена какъ самостоятельная кислота; ея трехосновность опредѣлилъ Liebig въ 1837 г.; формула строенія была установлена синтезомъ, произведеннымъ французскими химиками Grimaux и Adam (см. ниже).

Мѣстонахожденіе. Лимонная кислота сильно распространена въ растительномъ царствѣ, и встрѣчается какъ въ свободномъ видѣ, такъ и въ соединеніи съ каліемъ, кальціемъ, магніемъ, обыкновенно въ сопровожденіи винной, яблочной и другихъ кислотъ. Въ значительномъ количествѣ она находится во всѣхъ кислыхъ фруктахъ, напр. въ лимонахъ и померанцахъ, въ фруктахъ Prunus Padus, Vaccinium Vitis Idaea, въ тамариндахъ и т. д. Также ее нашли въ кофейныхъ бобахъ, въ дубовыхъ желудяхъ, въ корняхъ Helianthus tuberosus, Beta vulgaris и другихъ, въ луковицахъ, въ шелухѣ грецкаго орѣха, въ очень многихъ травахъ (табакѣ, Asperula odorata, Convallaria, Ledum palustre etc.), даже въ грибахъ и въ коровьемъ молокѣ.

Приготовленіе. Матеріаломъ для приготовленія лимонной кислоты служитъ въ наше время исключительно сокъ не совсѣмъ созрѣвшихъ лимоновъ, содержащій 6—7% лимонной кислоты, 5—6% алкоголя *), 0,5% неорганическихъ солей и 86—87% воды и экстрактивныхъ веществъ. Самымъ лучшимъ считается сокъ, получаемый изъ Ямайки, затѣмъ изъ Неаполя; низкаго достоинства считаютъ товаръ изъ Мессины и изъ Палермо. Сокъ или обрабатывается на мѣстѣ или разсылается въ концентрированномъ видѣ, съ 25%—содержаніемъ кислоты, или въ видѣ лимоннокальціевой соли. Приготовляютъ кислоту теперь по способу, указанному уже Scheele'мъ, тѣмъ, что насыщеніемъ углекальціевою солью производятъ осадокъ, нерастворимой въ кипящей водѣ, лимоннокальціевой соли, а послѣднюю разлагаютъ разведенною сѣрною кислотою.

Сокъ, полученный выжиманіемъ несозрѣвшихъ и непригодныхъ для продажи лимоновъ, бываетъ мутенъ и содержитъ значительныя количества сахара, камеди, слизистыхъ веществъ, включенныхъ выше въ „воду и экстрактивныя вещества“. Онъ самостоятельно начинаетъ бродить, причемъ сахаръ превращается въ спиртъ (см. выше), а посторонніе вещества, по большей части, выдѣляются. Прозрачный чистый сокъ сливаютъ для выдѣленія бѣлковыхъ веществъ и, по осажденіи, сливаютъ съ осадка.

*) Алкоголь присутствуетъ только послѣ броженія сока.

Прозрачный лимонный сокъ помѣщается затѣмъ въ большія чаны, выложенные свинцомъ, и имѣющіе приспособленіе для смѣшиванія, также покрытыя свинцомъ. Въ этихъ чанахъ онъ нагрѣвается до кипѣнія, пропусканіемъ въ него водяныхъ паровъ. Къ кипящему соку прибавляютъ мало-по-малу осажденный мѣлъ съ водою до совершеннаго насыщенія кислоты. Смѣсь, находящаяся до сихъ поръ въ безпрерывномъ движеніи, оставляется на время въ покоѣ; прозрачную жидкость сливаютъ съ лимоннокальціевой соли, образующей осадокъ, промываютъ послѣдній горячею водою и разлагаютъ въ томъ же чанѣ, такимъ количествомъ крѣпкой сѣрной кислоты, сколько было взято мѣла. Сѣрная кислота предварительно разбавляется 5 ч. воды. Употребляютъ нарочно небольшой избытокъ сѣрной кислоты, потому что растворъ лимонной кислоты, содержащій лимоннокальціевую соль, очень трудно, или даже вовсе не кристаллизуется. Но при слишкомъ большомъ избыткѣ сѣрной кислоты можетъ произойти обугливаніе препарата при выпариваніи для кристаллизаціи.

Изъ чановъ выпускаютъ густоватую смѣсь, состоящую изъ сѣрнокальціевой соли и лимонной кислоты, на достаточно широкія полотняныя колаторки. На нихъ сѣрнокальціевая соль промывается обливаніемъ холодною водою. Стекающіе, болѣе слабые растворы лимонной кислоты идутъ для промыванія другихъ порцій сѣрнокальціевой соли; болѣе крѣпкіе растворы выпариваются въ цистернахъ, нагрѣваемыхъ парами черезъ рядъ свинцовыхъ трубъ, до появленія пленки на поверхности жидкости, и помѣщаются въ кристаллизаціонные сосуды. Повторною кристаллизаціею получаются безцвѣтные кристаллы, причемъ и цвѣтный растворъ кислоты обрабатывается очищеннымъ животнымъ углемъ. Аппараты при этомъ употребляются исключительно свинцовые, такъ что неудивительно, что продажная лимонная кислота содержитъ болѣе или менѣе значительные слѣды свинца. Лимонный сокъ даетъ 6—6,5% чистой лимонной кислоты или 1000 kg. лимоннаго сока—60 до 65 kg. кристаллической лимонной кислоты.

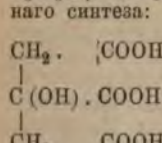
Употребляемая въ медицинѣ лимонная кислота, свободная отъ свинца, должна перекристаллизовываться обязательно въ фарфоровыхъ или глиняныхъ сосудахъ.

Приготовленіе кислоты изъ красной смородины, содержащей около 1—1,3% лимонной кислоты, имѣетъ выгоду только при извѣстныхъ мѣстныхъ условіяхъ. Въ общемъ оно равняется способу полученія изъ лимоннаго сока, но сахаръ и слизистыя вещества сока смородины разрушаются предварительнымъ спиртнымъ броженіемъ. По окончаніи броженія спиртъ собирается перегонкою.

Graeger совѣтуетъ употреблять бруснику (фрукты Vaccinium Vitis Idaea L.), какъ цѣнный матеріалъ для полученія лимонной кислоты. Дубильное вещество сока выдѣляется помощью клея, и прозрачный сокъ насыщается известью и нагрѣвается до кипѣнія; выдѣляющаяся при томъ лимоннокальціевая соль собирается и изъ нее выдѣляется лимонная кислота посредствомъ сѣрной кислоты и т. д. Получается изъ брусники 1—1,2% лимонной кислоты.

Добываніе лимонной кислоты насыщеніемъ лимоннаго сока углебаріевою солью и разложеніемъ лимоннобаріевой соли сѣрною кислотою, какъ это рекомендовалъ Kuhlmann, въ болѣе значительныхъ размѣрахъ нигдѣ не нашло примѣненія.

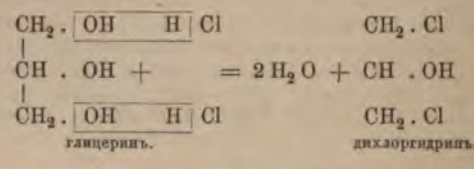
Химія. Химическій составъ безводной лимонной кислоты (см. ниже) $C_6H_8O_7$. Ея формула строенія, согласно разложеніямъ кислоты и удачно произведеннаго синтеза:



лимонная кислота.

По этой формулѣ лимонную кислоту слѣдуетъ принимать какъ „окситрикарбаллиловую кислоту“, близко стоящую къ ацетону и къ глицерину.

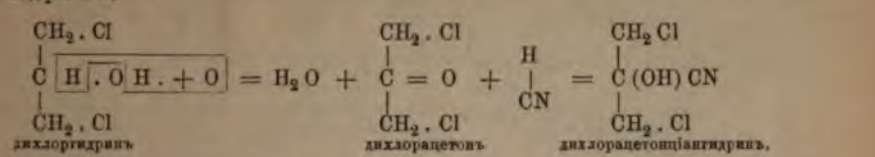
Синтезъ *). Дѣйствіемъ соляной кислоты или хлористаго фосфора на глицеринъ получается дихлоргидринъ.



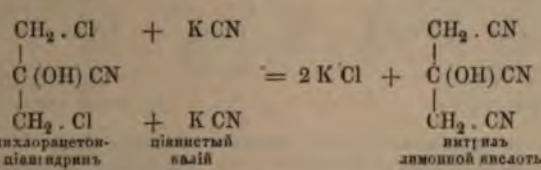
глицеринъ. дихлоргидринъ.

*) Ходъ реакціи упрощенъ для болѣе легкаго пониманія.

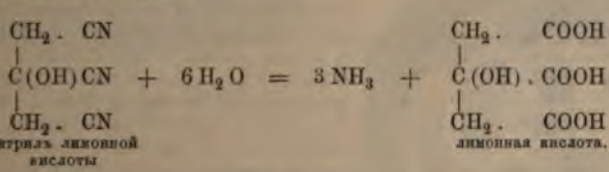
Дихлоргидринъ превращается окисленіемъ въ дихлорацетонъ, а этотъ послѣдній, дѣйствіемъ концентрированной синильной кислоты въ дихлорацетонціангидринъ.



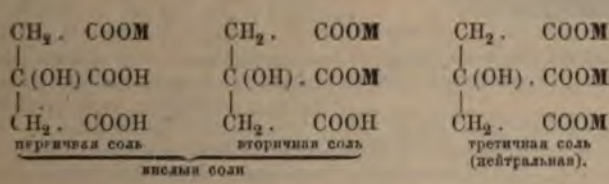
Дѣйствіемъ ціанистаго калія оба Cl—атома дихлорацетонціангидрина замѣщаются ціановыми остатками; такимъ образомъ получается нитрилъ лимонной кислоты:



Кипяченіемъ съ соляною кислотою получается изъ нитрила лимонной кислоты свободная лимонная кислота, а именно, превращеніемъ трехъ ціановыхъ остатковъ—въ три карбоксиловые остатки.



Изъ формулы строенія выходитъ, что лимонная кислота содержитъ три карбоксиловыя группы, вслѣдствіе чего она является трехосновной кислотой. По этому она даетъ три ряда солей, первичныя, вторичныя и третичныя, которыя объясняются слѣдующими формулами, причемъ **M** представляетъ собой одноэквивалентный атомъ металла.

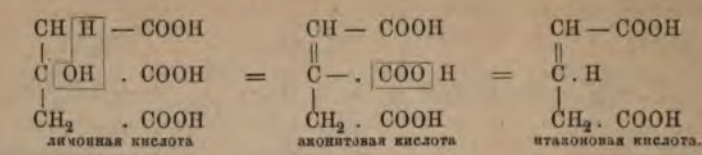


Щелочныя соли лимонной кислоты въ водѣ легко растворяются; соли же тяжелыхъ металловъ болѣе или менѣе нерастворимы, но могутъ растворяться въ разведенныхъ кислотахъ; нѣкоторыя даже въ самой лимонной кислотѣ. Далѣе лимонная кислота имѣетъ свойство, ясно опредѣленное, образовывать двойныя соли. Такъ какъ многія изъ этихъ солей растворяются также въ щелочахъ, и въ амміакѣ, то лимонная кислота способна, какъ и винная кислота, препятствовать осажденію нѣкоторыхъ тяжелыхъ металловъ ѣдкими или другими щелочами. На этомъ свойствѣ основана растворимость сѣрносвинцовой соли въ щелочной винноамміачной соли, приготовленіе Ferr. citric c. Ammon. citric., Chinin. ferrocitric., Magnesiae boro-citric. и др.

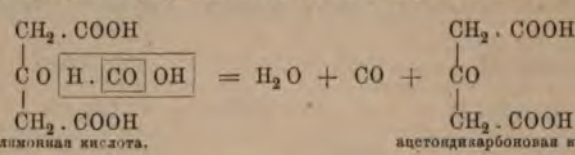
Съ алкоголями лимонная кислота образуетъ сложные эѳиры, имѣющіе химическій составъ, аналогичный неорганическимъ солямъ. Этиловый эѳиръ лимонной кислоты $CH_2 . C(OH) CH_2 . (CO_2 C_2 C_5)_3$ напр. получается уже при храненіи раствора лимонной кислоты въ крѣпкомъ спиртѣ; но всѣ эти эѳиры еще не пріобрѣли практическаго значенія.

При осторожномъ нагрѣваніи лимонной кислоты выдѣляется вода и получается сначала аконитовая кислота, которая при дальнѣйшемъ нагрѣваніи, выдѣляя

углекислоту (CO_2), превращается въ итаконовую кислоту (+ цитраконовая кислота + мезаконовая кислота).



При нагрѣваніи лимонной кислоты съ крѣпкою сѣрною кислотою отщепляется вода и окись углерода и образуется ацетондикарбоновая кислота:



Возстановленіемъ получается изъ лимонной кислоты трикарбаллиловая кислота; окисленіемъ съ марганцовокаліевою солью производится щавелевая кислота.

Рис. 15. Лимоннобаріевая соль, осажденная изъ растительнаго сока.

Характерныхъ реакцій у лимонной кислоты относительно мало. Изъ ея растворовъ осаждаютъ: уксусносвинцовая соль—бѣлую лимонносвинцовую соль, растворимую въ азотной кислотѣ, въ амміакѣ и въ лимоннощелочныхъ соляхъ; уксуснобаріевая соль—бѣлый осадокъ, трудно растворимый въ водѣ и спиртѣ. Этотъ осадокъ въ началѣ бываетъ аморфнымъ, но превращается въ послѣдствіи въ очень характерные, микроскопическіе кристаллы, (рис. 15).

Количественное опредѣленіе лимонной кислоты въ фруктовыхъ сокахъ или другихъ, не очень слабыхъ растворахъ, производится (по Kaemmerer'у) слѣдующимъ образомъ: къ жидкости прибавляютъ растворъ уксуснобаріевой соли въ избыткѣ и нагрѣваютъ въ водяной банѣ около 2 часовъ. Въ теченіе этого времени вначалѣ аморфный осадокъ лимоннобаріевой соли превращается въ кристаллическое видоизмѣненіе ($Ba_3[C_6H_5O_7]_2 + 7H_2O$) и образуетъ клиноромбическіе, октаэдрическіе кристаллы, какъ видно на рисункѣ, при увеличеніи въ 50 разъ. Изъ сильно разведенныхъ растворовъ кристаллизуется игольчатообразная лимоннобаріевая соль формулы $Ba_3(C_6H_5O_7)_2 + 5H_2O$. Такъ какъ лимоннобаріевая соль въ спиртѣ не растворяется, то ее можно отдѣлить промываніемъ спиртомъ и взвѣсить или прямо, или опредѣлить количество лимонной кислоты въ испытуемой соли взвѣшиваніемъ барита въ золѣ послѣ сожиганія.

Свойства. Изъ кипящаго, воднаго раствора лимонная кислота кристаллизуется въ безводномъ состояніи; изъ холоднаго воднаго раствора она выдѣляется въ кристаллахъ формулы $C_6H_8O_7 + H_2O$ (част. вѣсъ = 210). Эта водная кристаллическая лимонная кислота и есть препаратъ Фармакопеи.

Лимонная кислота кристаллизуется въ видѣ безцвѣтныхъ, прозрачныхъ, не измѣняющихся въ сухомъ воздухѣ, но сырѣющихъ на влажномъ, ромбическихъ призмъ съ трапезоидическими концами, чѣмъ они и значительно отличаются отъ кристалловъ винной кислоты. Кристаллы содержатъ 1 пай кристаллизаціонной воды или въ 100 частяхъ 91,4%

лимонной кислоты и 8,6% воды, если ихъ растворъ не былъ нагрѣтъ до 100° С. При нагрѣваніи кристалловъ до 130° С. они теряютъ воду и даютъ послѣ растворенія и новой кристаллизаціи безводные кристаллы. Эти (безводные) кристаллы всегда получаются изъ маточнаго разсола, сгущеннаго продолжительнымъ кипяченіемъ. При 30—40° водные кристаллы легко вывѣтриваются, безводные же болѣе постоянны. При 165° они плавятся. Лимонная кислота имѣетъ очень кислый, но довольно пріятный вкусъ. Растворяется она въ 0,54 ч. воды при средней температурѣ, сильно охлаждаясь; въ 0,38 ч. кипящей воды, въ равныхъ частяхъ 90%-спирта и въ 50 ч. обыкновеннаго эѳира; почти нерастворяется въ безводномъ эѳирѣ. По другому источнику растворяютъ при 15° 100 ч. воды = 130 ч., при 100° = 260 ч. лимонной кислоты. 100 ч. эѳира растворяютъ = 2,25 ч., 100 ч. безводнаго спирта = 75 ч. и 100 ч. 90%-спирта = 52 ч. лимонной кислоты. Раз-

Рис. 16. Кристаллы лимонной кислоты.

Рис. 17. Кристаллы винной кислоты.

ница въ пропорціяхъ растворимости имѣетъ причиною то обстоятельство, что въ одномъ случаѣ, для опредѣленія растворимости, была взята водная, въ другомъ, можетъ быть, безводная кислота. Слабые водные растворы легко плѣснѣютъ, причемъ часть лимонной кислоты превращается въ уксусную кислоту. Болѣе крѣпкіе растворы сохраняются лучше.

Лимонная кислота отличается отъ винной, виноградной, щавелевой и яблочной кислотъ тѣмъ, что ея известковыя и свинцовыя соли легче растворяются, чѣмъ соли послѣднихъ. Ея водный, холодный растворъ, какъ и растворъ яблочной кислоты, не мутнѣетъ послѣ прибавленія известковой воды, между тѣмъ какъ щавелевая, винная и виноградная кислоты выдѣляются въ видѣ нерастворимыхъ или труднорастворимыхъ солей. При нагрѣваніи раствора лимонной кислоты съ известковою водою выдѣляется лимоннокальціевая соль, потому что послѣдняя почти нерастворима въ горячей водѣ (известковая соль яблочной кислоты остается въ растворѣ).

Соединенія лимонной кислоты съ окислами свинца, хрома, желѣза, кобальта, висмута, олова, цинка въ растворахъ не даютъ совсѣмъ или по крайней мѣрѣ очень слабые осадки съ ѣдкими щелочами или амміакомъ. Окись свинца и баритъ не выдѣляются вполнѣ изъ растворовъ въ присутствіи солей лимонной кислоты.

При нагрѣваніи и обугливаніи лимонная кислота не обнаруживаетъ запаха карамели (отличіе отъ винной кислоты).

100 ч. лимонной кислоты насыщаются 76 ч. чистой, безводной углекислой соли (см. Saturationes).

Водный растворъ лимонной кислоты оптически недѣятеленъ (различіе отъ обыкновенной правовращающей винной кислоты).

Испытаніе. Предложенные фармакопеею способы испытанія имѣютъ цѣлью отличить лимонную кислоту отъ другихъ кислотъ (преимущественно отъ винной) и опредѣлить примѣси къ ней винной кислоты. Кромѣ на послѣднюю, обращается еще вниманіе на сѣрную кислоту, известь, металлы, преимущественно свинецъ, и на слишкомъ большое количество несгараемаго остатка.

1) Въ небольшой колбочкѣ смѣшиваютъ 1 ccm. воднаго раствора лимонной кислоты (1 : 10) съ 50 ccm. известковой воды; жидкость должна оставаться прозрачною и кромѣ того, имѣть щелочную реакцію. При кипяченіи въ продолженіе одной минуты этого раствора, содержащаго теперь, на ряду съ небольшимъ избыткомъ водной окиси кальція, лимоннокальціевую солъ, выдѣляется въ горячей водѣ очень трудно растворимая лимоннокальціевая соль $(C_6H_5O_7)_2Ca_3$ въ аморфномъ состояніи, и жидкость дѣлается мутною. Если закупорить колбочку пробкою или трубочкою, наполненною натріевою известью, и дать жидкости остыть, то растворится въ теченіе трехъ часовъ, довольно легко растворимая въ холодной водѣ, аморфная лимоннокальціевая соль, и жидкость сдѣлается опять прозрачною. При этомъ должно обращать вниманіе на слѣдующее: растворъ лимоннокальціевой соли долженъ имѣть щелочную реакцію, т. е. содержать нейтральную лимоннокальціевую соль, чтобы было вообще возможно получить осадокъ при кипяченіи. Кипяченіе раствора не должно продолжаться дольше одной минуты, чтобы аморфная соль при продолжительномъ кипяченіи не превратилась въ кристиллическое водоизмѣненіе, нерастворимое столь легко въ холодной водѣ. Охлажденіе раствора должно происходить въ закупоренномъ сосудѣ, чтобы дѣйствіемъ углекислоты воздуха не образовалась углеизвестковая соль и этимъ не причинила помутнѣнія въ жидкости, не исчезающаго, разумѣется, при охлажденіи. Описанная реакція свойственна лимонной кислотѣ и отличаетъ послѣднюю отъ винной. При насыщеніи известковою водою винной кислоты, при обыкновенной температурѣ, получается осадокъ винноизвестковой соли, растворяющійся при нагрѣваніи и снова появляющійся при охлажденіи.

2) Растворъ азотнобаріевой соли, прибавляемый къ раствору лимонной кислоты (1 : 10), не долженъ тотчасъ же давать мути. Бѣлый осадокъ, происходящій тотчасъ же, по прибавленіи баріевой соли, указываетъ на сѣрную кислоту, присутствующую въ видѣ гипса. Значеніе имѣетъ муть, происходящее въ теченіе 10—15 минутъ, потому что черезъ нѣсколько часовъ всякая лимонная кислота даетъ опализирующуюся муть, кромѣ того и фармакопея допускаетъ незначительное количество золы, т. е. преимущественно гипса.

3) Тоже самое относится къ прибавленію щавелевоамміачной соли, указывающую на известковыя соединенія, присутствующія преимущественно въ видѣ того же гипса.

4) При взбалтываніи равныхъ объемовъ спиртнаго раствора лимонной кислоты (1 : 3) и воднаго раствора углекаліевой соли (1 : 3) не должно образоваться осадка (отъ винной кислоты, образующей трудно растворимую, особенно въ спиртѣ, двувиннокаліевую соль, кремортартаръ, см. испыт. 6).

5) При смѣшеніи 10 ccm. раствора (1 : 10) съ амміакомъ, такъ, чтобы еще осталась слабо-кислая реакція, для чего требуется около 2,4 ccm. амміака, и прибавленіи затѣмъ 10 ccm. крѣпкой сѣроводородной воды, не должно происходить ни темнаго окрашиванія, ни мути. Лучше всего держать пробирку надъ листомъ бѣлой бумаги и наблюдать окрашиваніе сверху. Испытаніе направлено противъ присутствія тяжелыхъ металловъ вообще, а въ частности — свинца. Производя реакцію при соблюденіи выше указаннаго порядка, есть возможность замѣтить $^1/_{200}$% свинца черезъ появленіе бураго окрашиванія. Слѣдуетъ испытать образецъ, составленный изъ нѣсколькихъ кристалловъ. Если лимонная кислота перекристаллизована не въ фарфоровомъ, а въ свинцовомъ сосудѣ, то кристаллы, образующіеся на самомъ свинцѣ, всегда будутъ содержать больше свинца, нежели другіе, находящіеся въ болѣе отдаленномъ мѣстѣ отъ стѣнокъ свинцоваго сосуда. Слѣдуетъ обращать вниманіе, чтобы къ кристалламъ не пристали частицы металлическаго свинца при отрываніи ихъ отъ стѣнокъ кристаллизаціоннаго сосуда.

6) Глазированную внутри фарфоровую ступку вытираютъ крѣпкою сѣрною кислотою, помѣщаютъ въ нее 1 g. лимонной кислоты, растираютъ послѣднюю съ 10 ccm. сѣрной кислоты и вливаютъ смѣсь въ пробирку, также выполосканную сѣрною кислотою. Затѣмъ удостовѣряются, что растворъ дѣйствительно безцвѣтенъ, вставляютъ пробирку въ стаканъ съ водою 30—40° и вмѣстѣ съ стаканомъ въ водяную баню. Скоро начинается сильное, мало-по-малу ослабѣвающееся выдѣленіе газа окиси углерода. Жидкость принимаетъ постепенно чисто желтый цвѣтъ, переходящій черезъ часъ въ зеленовато-желтый. Если получается ранѣе 1 часа бурое окрашиваніе, то это служитъ доказательствомъ подмѣси винной кислоты (или сахара). Уже при незначительномъ количествѣ винной кислоты, $^1/_2$ или 1 грана, получается кофейнобурое окрашиваніе. Условіемъ для правильности реакціи должно быть: устраненіе пыли и другихъ органическихъ веществъ, бумажекъ и т. п. И здѣсь не безполезно, изъ всего запаса испытуемой кислоты выбрать 20—30 кристалловъ, растереть и отвѣсить 1 g. для испытанія, чтобы опредѣлить подмѣси винной кислоты. Затѣмъ не слѣдуетъ нагрѣвать выше 90°, что именно и достигается наблюденіемъ указанныхъ правилъ. Надо остерегаться вдыхать выдѣляющуюся окись углерода.

7) При накаливаніи 0,5 g. лимонной кислоты при доступѣ воздуха не должно получаться вѣсомаго остатка. Сожженіе производится на крышкѣ платиноваго тигля, причемъ кислота сперва плавится, потомъ выпускаетъ воду, затѣмъ кислые пары, наконецъ воспламеняется и очень скоро сгараетъ. Обыкновенно остается незначительный налетъ на пластинкѣ, состоящій преимущественно изъ гипса.

Сохраненіе. Какъ всякая другая, такъ и лимонная кислота должна предохраняться въ хорошо закупоренныхъ стеклянныхъ сосудахъ отъ дѣйствія амміака атмосфернаго воздуха.

Дѣйствіе и примѣненіе. Лимонная кислота, принятая внутрь, въ водномъ растворѣ, дѣйствуетъ охлаждающимъ и жаждоутоляющимъ образомъ и понижаетъ дѣятельность сердца. По этому ее даютъ въ формѣ лимонадовъ (изъ лимонной кислоты или свѣжаго лимоннаго сока, (при чемъ 6,5 g. кристаллической лимонной кислоты соотвѣтствуютъ приблизительно 100 g. лимоннаго сока или 4 g. кислоты соку одного

Водный растворъ лимонной кислоты оптически недѣятеленъ (различіе отъ обыкновенной правовращающей винной кислоты).

Испытаніе. Предложенные фармакопеею способы испытанія имѣютъ цѣлью отличить лимонную кислоту отъ другихъ кислотъ (преимущественно отъ винной) и опредѣлить примѣси къ ней винной кислоты. Кромѣ на послѣднюю, обращается еще вниманіе на сѣрную кислоту, известь, металлы, преимущественно свинецъ, и на слишкомъ большое количество несгараемаго остатка.

1) Въ небольшой колбочкѣ смѣшиваютъ 1 ccm. воднаго раствора лимонной кислоты (1 : 10) съ 50 ccm. известковой воды; жидкость должна оставаться прозрачною и кромѣ того, имѣть щелочную реакцію. При кипяченіи въ продолженіе одной минуты этого раствора, содержащаго теперь, на ряду съ небольшимъ избыткомъ водной окиси кальція, лимоннокальціевую солъ, выдѣляется въ горячей водѣ очень трудно растворимая лимоннокальціевая соль $(C_6H_5O_7)_2Ca_3$ въ аморфномъ состояніи, и жидкость дѣлается мутною. Если закупорить колбочку пробкою или трубочкою, наполненною натріевою известью, и дать жидкости остыть, то растворится въ теченіе трехъ часовъ, довольно легко растворимая въ холодной водѣ, аморфная лимоннокальціевая соль, и жидкость сдѣлается опять прозрачною. При этомъ должно обращать вниманіе на слѣдующее: растворъ лимоннокальціевой соли долженъ имѣть щелочную реакцію, т. е. содержать нейтральную лимоннокальціевую соль, чтобы было вообще возможно получить осадокъ при кипяченіи. Кипяченіе раствора не должно продолжаться дольше одной минуты, чтобы аморфная соль при продолжительномъ кипяченіи не превратилась въ кристиллическое водоизмѣненіе, нерастворимое столь легко въ холодной водѣ. Охлажденіе раствора должно происходить въ закупоренномъ сосудѣ, чтобы дѣйствіемъ углекислоты воздуха не образовалась углеизвестковая соль и этимъ не причинила помутнѣнія въ жидкости, не исчезающаго, разумѣется, при охлажденіи. Описанная реакція свойственна лимонной кислотѣ и отличаетъ послѣднюю отъ винной. При насыщеніи известковою водою винной кислоты, при обыкновенной температурѣ, получается осадокъ винноизвестковой соли, растворяющійся при нагрѣваніи и снова появляющійся при охлажденіи.

2) Растворъ азотнобаріевой соли, прибавляемый къ раствору лимонной кислоты (1 : 10), не долженъ тотчасъ же давать мути. Бѣлый осадокъ, происходящій тотчасъ же, по прибавленіи баріевой соли, указываетъ на сѣрную кислоту, присутствующую въ видѣ гипса. Значеніе имѣетъ муть, происходящее въ теченіе 10—15 минутъ, потому что черезъ нѣсколько часовъ всякая лимонная кислота даетъ опализирующуюся муть, кромѣ того и фармакопея допускаетъ незначительное количество золы, т. е. преимущественно гипса.

3) Тоже самое относится къ прибавленію щавелевоамміачной соли, указывающую на известковыя соединенія, присутствующія преимущественно въ видѣ того же гипса.

4) При взбалтываніи равныхъ объемовъ спиртнаго раствора лимонной кислоты (1 : 3) и воднаго раствора углекаліевой соли (1 : 3) не должно образоваться осадка (отъ винной кислоты, образующей трудно растворимую, особенно въ спиртѣ, двувиннокаліевую соль, кремортартаръ, см. испыт. 6).

4. Разложеніемъ **хлорала** или **хлороформа** ѣдкими щелочами.

1. $CCl_3 . CHO + KOH = CHCl_3 + H . COOK$

хлоралъ — хлороформъ — муравьинокаліевая соль.

2. $H.C(Cl)(Cl)(Cl) + K.OH + K.OH + K.OH = 3KCl + H_2O + H.COOH$

хлороформъ — хлористый калій — муравьиная кислота.

Приготовленіе. Разведенная муравьиная кислота получалась раньше простѣйшимъ образомъ, а именно, перегонкою истолченныхъ лѣсныхъ муравьевъ. Затѣмъ пользовался одно время большимъ почетомъ способъ Либиха: нагрѣвалось 10 ч. крахмала, 40 ч. перекиси марганца и 20 ч. воды со смѣсью 40 ч. крѣпкой сѣрной кислоты и 40 ч. воды; этотъ способъ въ наше время болѣе не примѣняется для полученія муравьиной кислоты, но въ немного измѣненномъ видѣ—для приготовленія эоировъ муравьиной кислоты (искусственнаго ромового эоира). Способомъ же Berthelot'a, состоящимъ въ дѣйствіи глицерина на щавелевую кислоту, можно получить какъ разведенную, такъ и крѣпкую муравьиную кислоту, почти въ теоретическомъ количествѣ.

Способъ Berthelot'a для полученія оффицинальной муравьиной кислоты: въ реторту съ тубулусомъ, вмѣстимостью около $^3/_4$ литра, соединенную съ холодильникомъ Либиха и вставленную въ песчаную баню, помѣщаютъ 150 g. глицерина и 150 g. продажной кристаллической щавелевой кислоты, превращенной въ крупный порошокъ; затѣмъ песчаная баня мало по малу нагрѣвается. При 75° С. начинается выдѣленіе углекислоты, которое при 90° и выше находится въ полномъ ходу. Въ пріемникъ перегоняется водная муравьиная кислота, обыкновенно содержащая примѣси щавелевой кислоты, которая переносится выдѣляющимся углекислымъ газомъ. Какъ только углекислота совершенно выдѣлилась, нагрѣваніе уменьшаютъ, отбирая часть песка отъ реторты, чтобы предупредить образованіе акролеина и аллиловаго спирта. Къ остатку въ ретортѣ можно снова прибавить 150 g. щавелевой кислоты и повторить предъидущую операцію. Прибавленіе щавелевой кислоты можно повторить еще нѣсколько разъ и даже сохранять остатокъ до слѣдующаго раза, употребляя его вмѣсто глицерина. Перегонъ содержитъ слѣды щавелевой кислоты и 50—54% муравьиной кислоты. Онъ очищается вторичною перегонкою, и устанавливается требуемый удѣльный вѣсъ.

Химическій процессъ при перегонкѣ состоитъ въ слѣдующемъ: подъ дѣйствіемъ глицерина щавелевая кислота расщепляется на углекислоту и муравьиную кислоту.

$$COOH.COOH = CO_2 + H.COOH$$

щавелевая кислота — муравьиная кислота.

Углекислота уходитъ въ воздухъ, какъ видно изъ выдѣленія газовъ, а полученная муравьиная кислота соединяется съ глицериномъ въ глицериновый эоиръ муравьиной кислоты.

$$CH_2(OH).CH(OH).CH_2(OH) + HCOOH = H_2O + CH_2(OOC.H).CH(OH).CH_2(OH)$$

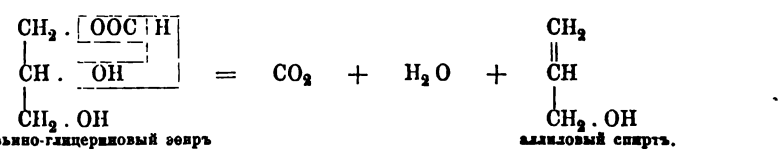
глицеринъ — муравьиная кислота — глицериновый эоиръ муравьиной кислоты.

Полученный муравьино-глицериновый эоиръ тотчасъ же разлагается образовавшейся водою на муравьиную кислоту, которая перегоняется, и на глицеринъ, дѣйствующій на новое количество щавелевой кислоты, образуя изъ нея муравьиную кислоту и соединяясь съ послѣднею опять въ муравьиноглицериновый эоиръ, который, образующійся при этомъ водою, опять разлагается на муравьиную кислоту и глицеринъ. Такимъ образомъ процессъ продолжается безпрерывно.

$$CH_2(OOCH).CH(OH).CH_2(OH) + HOH = H.COOH + CH_2(OH).CH(OH).CH_2(OH)$$

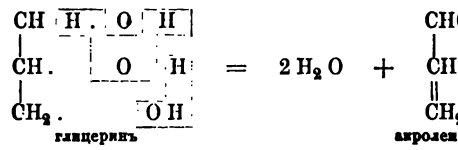
глицериновый эоиръ муравьиной кислоты — вода — муравьиная кислота — глицеринъ.

Въ видѣ побочной реакціи можетъ образоваться **аллиловый спиртъ**, если (при высокой температурѣ или при недостаткѣ щавелевой кислоты) расщепленіе муравьино-глицериноваго эѳира происходитъ въ другомъ направленіи, а именно въ слѣдующемъ:



муравьино-глицериновый эѳиръ — аллиловый спиртъ.

Съ другой стороны, перегрѣваніемъ глицерина послѣдній можетъ распадаться на **акролеинъ**:



глицеринъ — акролеинъ.

Въ ретортѣ остается муравьино-глицериновый эѳиръ. Если изъ него желаютъ получить муравьиную кислоту, то прибавляютъ воду, перегоняютъ и повторяютъ прибавленіе воды и перегонку до тѣхъ поръ, пока перегонъ не лишится кислой реакціи.

Чтобы получить изъ воднаго раствора **безводную муравьиную кислоту**, насыщаютъ растворъ углесвинцовою солью, собираютъ хорошо кристаллизующуюся и въ холодной водѣ довольно трудно растворимую муравьиносвинцовую соль, просушиваютъ ее и разлагаютъ, пропусканіемъ черезъ соль сухого сѣроводороднаго газа, въ масляной банѣ при 130°. Сѣрнистый свинецъ остается, а безводная муравьиная кислота перегоняется. Для освобожденія кислоты отъ поглощеннаго сѣроводорода, ее дигеруютъ съ сухою муравьино-свинцовою солью и перегоняютъ еще разъ.

муравьино-свинцовая соль — сѣроводородъ — сѣрнистый свинецъ — муравьиная кислота.

Свойства чистой муравьиной кислоты. Она образуетъ жидкость безцвѣтную, совершенно летучую, немного дымящую, застывающую при 0° въ кристаллическую массу, которая опять плавится при + 8,5° и имѣетъ запахъ проницательный и очень кислаго свойства. Съ водою и спиртомъ она смѣшивается во всѣхъ пропорціяхъ; уд. в. 1,2256 при 15°. Ея точка кипѣнія находится при 99°; пары муравьиной кислоты горятъ такъ же, какъ пары уксусной кислоты. При 107° перегоняется кислота, содержащая около 72% муравьиной кислоты и 28% воды, по всей вѣроятности, ортомуравьиная кислота $H.C(OH)_3$, но во всякомъ случаѣ гидратъ муравьиной кислоты $H.COOH.H_2O$. На кожѣ безводная муравьиная кислота производитъ пузыри.

Какъ видно изъ формулы H.COOH, муравьиная кислота содержитъ только одну группу карбоксила. По этому она и есть **одноосновная кислота**. Ея соли получаются аналогично съ солями уксусной кислоты, отчасти растворѐніемъ соотвѣтствующихъ основаній въ муравьиной кислотѣ, напр. серебряная соль. Соли муравьиной кислоты въ водѣ всѣ растворимы (довольно легко). Многія изъ нихъ растворяются и въ спиртѣ. Но муравьиносвинцовая и магніевая соли въ спиртѣ не растворяются, чѣмъ они и отличаются отъ соотвѣтствующихъ уксусныхъ солей.

Муравьиная кислота даетъ также со спиртами **эѳиры муравьиной кислоты**, напр. муравьино-метиловый эѳиръ. Послѣдніе

чаются, подобно эѳирамъ уксусной кислоты, изъ солей муравьиной кислоты, сѣрной кислоты и соотвѣтствующихъ спиртовъ, напр.

$$H\,COO\,Na + HSO_4\,C_2H_5 = H\,Na\,SO_4 + H\,.\,COOC_2H_5$$

муравьинонатріевая соль. — этилосѣрная кислота. — кислая сѣрнонатріевая соль. — муравьинноэтиловый эѳиръ.

Муравьиные эѳиры употребляются преимущественно для приготовленія искусственной „ромовой эссенціи“.

Дальнѣйшее изслѣдованіе формулы муравьиной кислоты намъ показываетъ, что муравьиная кислота—согласно уже описанному синтезу—состоитъ единственно изъ окиси углерода и воды.

$$H\,CO\,OH = CO + H_2O.$$

муравьиная кислота. — окись углерода. — вода.

Муравьиная кислота имѣетъ большую склонность, распадаться на свои составныя части и такъ какъ получаемая при этомъ окись углерода CO есть возстанавливающее средство, которое поглощаетъ кислородъ, чтобы превратиться въ CO_2, то этимъ легко объясняются свойства муравьиной кислоты, какъ возстановителя.

Она беретъ кислородъ у всѣхъ веществъ, легко его отпускающихъ. Къ такимъ веществамъ принадлежатъ окислы благородныхъ и содержащія много кислорода перекиси неблагородныхъ металловъ. Возстановляющія дѣйствія муравьиной кислоты видны въ слѣдующихъ явленіяхъ:

При нагрѣваніи воднаго раствора муравьиной кислоты съ двухлористою ртутью происходитъ выдѣленіе хлористой ртути (каломеля) въ видѣ бѣлаго осадка.

$$H\,.\,COOH + 2\,HgCl_2 = CO_2 + 2\,HCl + Hg_2Cl_2$$

муравьиная кислота — двухлористая ртуть — хлористая ртуть.

При нагрѣваніи водной муравьиной кислоты съ окисью ртути, послѣдняя превращается въ металлическую ртуть.

$$H\,.\,COOH + HgO = H_2O + CO_2 + Hg.$$

муравьиная кислота — окись ртути.

При нагрѣваніи водной муравьиной кислоты съ растворомъ азотносеребряной соли выдѣляется темное металлическое (порошкообразное) серебро.

$$H\,.\,COOH + 2\,AgNO_3 = 2\,HNO_3 + CO_2 + 2\,Ag.$$

муравьиная кислота — азотно-серебряная соль — азотная кислота.

Крѣпкая сѣрная кислота расщепляетъ муравьиную кислоту на окись углерода и воду.

Свойства оффицинальной муравьиной кислоты. Въ аптекахъ употребляется не выше описанная безводная муравьиная кислота CH_2O_2, а водный растворъ послѣдней, содержащій около 25% CH_2O_2. Онъ имѣетъ видъ прозрачной, безцвѣтной, совершенно летучей, проницательнаго запаха и очень кислаго вкуса жидкости, уд. в. 1,060—1,063, что соотвѣтствуетъ содержанію 24,5 до 26% муравьиной кислоты. Въ остальномъ растворъ обладаетъ всѣми свойствами описанной уже безводной кислоты.

ТАБЛИЦА

содержанія въ водной муравьиной кислотѣ CH_2O_2 (15° C.).

Проценты.	Уд. вѣсъ.	Проценты.	Уд. вѣсъ.	Проценты.	Уд. вѣсъ.	Проценты.	Уд. вѣсъ.	Проценты.	Уд. вѣсъ.
40	1,1004	33,5	1,0806	27,5	1,0660	21,5	1,0536	15,5	1,0379
39	1,0968	33	1,0792	27	1,0650	21	1,0524	15	1,0366
38,5	1,0951	32,5	1,0777	26,5	1,0640	20,5	1,0512	14,5	1,0354
38	1,0934	32	1,0764	26	1,0630	20	1,0500	14	1,0342
37,5	1,0918	31,5	1,0750	25,5	1,0622	19,5	1,0485	13,5	1,0331
37	1,0902	31	1,0736	25	1,0612	19	1,0471	13	1,0319
36,5	1,0886	30,5	1,0723	24,5	1,0602	18,5	1,0458	12,5	1,0308
36	1,0871	30	1,0710	24	1,0592	18	1,0445	12	1,0297
35,5	1,0856	29,5	1,0699	23,5	1,0581	17,5	1,0432	11,5	1,0286
35	1,0849	29	1,0689	23	1,0570	17	1,0419	11	1,0275
34,5	1,0833	28,5	1,0679	22,5	1,0560	16,5	1,0406	10,5	1,0264
34	1,0820	28	1,0670	22	1,0548	16	1,0392	10	1,0253

Испытаніе. Для опредѣленія тождества муравьиной кислоты фармакопея приводитъ слѣдующія реакціи:

1) При смѣшеніи кислоты съ свинцовымъ уксусомъ осаждается бѣлая, кристаллическая муравьиносвинцовая соль. Если буквально слѣдовать предписанію и произвести реакцію въ неразведенной 25% кислотѣ, то получится вмѣсто осадка, плотная, кристаллическая масса. Бѣлый осадокъ муравьино-свинцовой соли представляется при 100 кратномъ увеличеніи въ видѣ безцвѣтныхъ, длинныхъ иглъ. Онъ легко растворяется въ горячей водѣ и выкристаллизовывается изъ такого раствора, образуя блестящіе бѣлые кристаллы. Въ спиртѣ онъ нерастворимъ.

2) 1 g. муравьиной кислоты разбавляютъ 5 g. воды и прибавляютъ при обыкновенной температурѣ столько желтой окиси ртути, чтобы послѣ неоднократнаго взбалтыванія часть ея оставалась нерастворенною, и фильтруютъ; въ фильтратѣ получается муравьинортутная соль $Hg(HCOO)_2$. Если теперь жидкость нагрѣваютъ очень осторожно надъ небольшимъ пламенемъ и охлаждаютъ при первомъ появленіи въ ней твердыхъ выдѣленій, то вся жидкость застываетъ въ кристаллическую массу, состоящую изъ бѣлыхъ блестящихъ листочковъ муравьинортутистой соли $Hg_2(HCOO)_2$. При продолженіи нагрѣванія начинается выдѣленіе углекислоты, и осаждается металлическая ртуть въ видѣ сѣраго порошка, соединяющагося мало-по-малу въ блестящіе шарики.

Реакціи испытанія на чистоту имѣютъ цѣлью опредѣлить примѣшанныя: соляную кислоту, щавелевую кислоту, металлы и уксусную кислоту; далѣе, акролеинъ или аллиловый спиртъ, полнѣйшую летучесть и, наконецъ, процентное содержаніе въ препаратѣ муравьиной кислоты.

1) Растворъ азотносеребряной соли, прибавленный къ разведенной муравьиной кислотѣ (1 : 5), не долженъ образовать мути — бѣлая муть показываетъ присутствіе хлора (реакцію надо наблюдать сейчасъ-же, такъ какъ со временемъ, скорѣе при нагрѣваніи, выдѣляется металлическое серебро).

2) Послѣ нейтрализаціи амміакомъ разбавленной (1 : 5) кислоты, по прибавленіи раствора хлористаго кальція не должно обра-зо-

ваться осадка (бѣлый осадокъ=щавелевокальціевая соль). И здѣсь наблюдаютъ реакцію не теряя времени, потому что вѣроятно будетъ взятъ амміакъ въ избыткѣ, при чемъ можетъ происходить муть черезъ образованіе углекальціевой соли, изъ углекислоты воздуха.

3) Далѣе, сѣроводородная вода не должна измѣнять цвѣта кислоты. (Темное окрашиваніе происходитъ отъ присутствія металловъ, напр. свинца. мѣди и т. д.)

4) При насыщеніи муравьиной кислоты ѣдкимъ кали, не должно ощущаться пригорѣлаго или остраго запаха. Между тѣмъ какъ соли чистой муравьиной кислоты не имѣютъ никакого запаха, даже при нагрѣваніи ихъ водныхъ растворовъ, акролеинъ и аллиловый спиртъ дѣлаются замѣтными своимъ рѣзкимъ, вызывающимъ слезы, запахомъ, а пригорѣлыя вещества—пригорѣлымъ. Во избѣжаніе ошибокъ, реакція наблюдается преимущественно въ щелочномъ, чѣмъ кисломъ растворѣ. Пользуются для этого растворомъ, насыщеннымъ титрованіемъ при опредѣленіи крѣпости кислоты.

5) Для испытанія на уксусную кислоту разбавляютъ въ не очень узкой пробиркѣ 1 ccm. муравьиной кислоты 5 ccm. воды, прибавляютъ 1,5 g. желтой окиси ртути и вставляютъ пробирку въ стаканъ съ теплою водою, который въ свою очередь вставляется въ водяную баню. Согласно уравненію, $HgO + HCOOH = H_2O + CO_2 + Hg$, окись ртути совершенно раскисляется, и выдѣляется углекислота. По окончаніи выдѣленія газа, должна быть уничтожена и вся муравьиная кислота, и жидкость, находящаяся надъ осадкомъ ртути, должна имѣть нейтральную реакцію. Въ случаѣ присутствія уксусной кислоты образуется уксуснортутная соль, не разлагающаяся при нагрѣваніи, и имѣющая кислую реакцію, что придаетъ и жидкости подобную же реакцію.

6) При выпариваніи муравьиной кислоты на часовомъ стеклышкѣ не должно получаться остатка. На чистомъ, гладкомъ часовомъ стеклышкѣ выпариваютъ 5—10 капель муравьиной кислоты при самомъ осторожномъ нагрѣваніи; не долженъ получиться остатокъ, видимый ни невооруженнымъ глазомъ, ни при 100 кратномъ увеличеніи (остатокъ можетъ происходить отъ щавелевой кислоты, или отъ неорганическихъ солей).

7) 5 ccm. муравьиной кислоты, имѣющей температуру около 15° C., помѣщаютъ въ колбочку, прибавляютъ 5 капель раствора фенолфталеина и титруютъ нормальнымъ растворомъ ѣдкаго кали, пока появляющееся красное окрашиваніе не будетъ держаться около 2—3 минутъ. Потребные 28—29 ccm. нормальнаго раствора соотвѣтствуютъ 24,3—25,2% муравьиной кислоты.

Сохраненіе. Муравьиная кислота сохраняется въ стклянкахъ съ притертыми пробками и притертымъ колпакомъ, съ предосторожностью (списокъ Б.).

Дѣйствіе и примѣненіе. Муравьиная кислота обладаетъ сильными антисептическими свойствами, но она еще не нашла терапевтическаго примѣненія.

Внутрь она почти никогда не дается; она, впрочемъ, причиняетъ сильныя воспаленія въ желудкѣ, Hyperaemia въ почкѣ, Haematuria (т. е. кровавое мочеиспусканіе).

Наружно въ неразбавленномъ видѣ она вызываетъ на кожѣ жгучее чувство и пузыри.

Муравьиную кислоту слѣдовало бы употреблять для приготовленія муравьинаго спирта, потому что муравьи признаны крайне полезными животными въ лѣсномъ хозяйствѣ, тѣмъ болѣе, что искуственная муравьиная кислота въ своемъ дѣйствіи ни въ чемъ не отличается отъ кислоты, полученной изъ муравьевъ.

---

*25. Acidum hydrochloratum crudum.

Acidum hydrochloricum s. muriaticum commune. Простая хлористоводородная или соляная кислота. Rohe Salzsäure. Esprit de sel fumant. Acide marin. Crude muriatic acid. Spirit of salt.

Въ торговлѣ имѣется нѣсколько сортовъ соляной кислоты, отличающихся между собою отчасти своею крѣпостью, отчасти количествомъ посторонних примѣсей. Оффицинальная простая или дымящаяся соляная кислота, съ содержаніемъ 29—31% хлористаго водорода, содержитъ преимущественно хлорное желѣзо, незначительныя количества мышьяковистой кислоты, сѣрнистую кислоту, слѣды глинозема и т. д.

Добываніе. Простая соляная кислота получается заграницею исключительно какъ побочный продуктъ, при содовомъ производствѣ по способу Le Blanc'a, въ столь обильномъ количествѣ, что фабриканты ее отпускаютъ почти даромъ, довольствуясь лишь вознагражденіемъ за упаковку. У насъ же, гдѣ сода вырабатывается исключительно по такъ наз. амміачному способу Solvay'a, соляная кислота приготовляется на особыхъ заводахъ, разложеніемъ поваренной соли сѣрною кислотою.

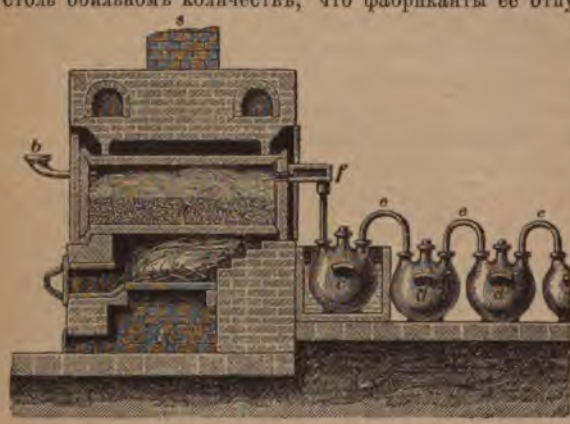


Рис. 18.

По способу Le Blanc'a соду (угленатріевую соль) добываютъ изъ сѣрнонатріевой соли (сѣрнокислаго натра), а для полученія послѣдней обрабатываютъ 2 частицы поваренной соли, находящейся въ природѣ, 1 частицею англійской сѣрной кислоты, (камерной кислоты), такъ, что послѣ вытѣсненія хлористоводороднаго газа получается въ остаткѣ средняя сѣрнонатріевая соль. Приспособленія для этой цѣли состоятъ изъ цѣлаго ряда желѣзныхъ цилиндровъ, (b a f), длиною 1,7 m., поперечнаго разрѣза 0,7 m., съ 3 cm. толстыми стѣнками, которые помѣщены попарно въ одной общей топкѣ. Цилиндры закрываются съ обоихъ концовъ желѣзными крышками, которыя плотно замазываются глиною. Въ каждый цилиндръ насыпается приблизительно 150 kg поваренной соли. По свинцовой воронкѣ (b) наливается сѣрная кислота и выдѣляющійся хлористоводородный газъ пропускается черезъ свинцовый или глиняный тубусъ и такую же трубку (f) въ промывательную стклянку, находящуюся въ охладительномъ чанѣ, а потомъ черезъ трубу (e) въ глиняные пріемники, содержащіе воду, въ которыхъ собирается простая соляная кислота, поступающая въ продажу (см. рис. 18).

При употребленіи желѣзныхъ ретортъ, соляная кислота всегда получается съ примѣсью желѣза, и такъ какъ простая сѣрная кислота часто содержитъ мышьякъ, то образуется въ соляной кислотѣ хлористый мышьякъ $As Cl_3$, который съ водою даетъ хлористый водородъ и мышьяковистую кислоту.

$$\underset{\text{хлористый мышьякъ}}{2\,As Cl_3} + \underset{\text{вода}}{3\,H_2O} = \underset{\text{мышьяковистый ангидридъ}}{As_2O_3} + \underset{\text{соляная кислота.}}{6\,H Cl.}$$

Раньше поваренную соль разлагали сѣрною кислотою, для полученія соды, въ особо устроенныхъ печахъ, а выдѣляющійся хлористоводородный газъ проводили въ воздухъ черезъ высокія трубы. Но такъ какъ газъ этотъ разрушаетъ всякую растительность въ окрестности фабрики, то такой способъ былъ запрещенъ законодательствомъ, вслѣдствіе чего фабриканты были принуждены добывать соляную кислоту. Благодаря такому распоряженію были изобрѣтены способы, пользуясь которыми дѣлается возможнымъ сгущеніе хлористоводороднаго газа до такой степени, что окрестность содовыхъ заводовъ нисколько не страдаетъ. Огромная содовая фабрика Tennant'a въ Глазговѣ (въ Англіи), перерабатывающая въ соду еженедѣльно болѣе чѣмъ 20,000 пудовъ поваренной соли, находится въ густо населенной мѣстности. Въ Англіи въ послѣднее время развивается содовое производство по способу Hargreaves и Robinson'a, состоящему въ дѣйствіи сѣрнистаго газа (получаемаго при обжиганіи колчедановъ), кислорода и водяныхъ паровъ на поваренную соль.

$$SO_2 + O + H_2O + 2\,Na Cl = Na_2SO_4 + 2\,H Cl.$$

Выдѣляющіеся въ печкахъ горячіе пары соляной кислоты втягиваются посредствомъ спеціально устроенныхъ аппаратовъ въ башни, наполненныя коксомъ, и поглощаются здѣсь водою, стекающею сверху внизъ по коксу въ противоположномъ ходу газа направленіи.

Въ послѣднее время усиленно стараются примѣнить, какъ матеріалъ для полученія соляной кислоты, хлористый кальцій, получаемый въ видѣ остатковъ при добываніи соды по такъ наз. амміачному способу (см. Natr. carbonicum), развивающемуся у насъ въ Россіи. Хлористый кальцій для этой цѣли накаливается съ пескомъ.

Свойства. Простая соляная кислота имѣетъ видъ прозрачной, болѣе или менѣе желтой, дымящейся на воздухѣ, очень кислой жидкости, съ проницательнымъ запахомъ и содержитъ 29 — 31% хлористаго водорода. Уд. вѣсъ ея отъ 1,150 — 1,170; слѣдовательно, въ ней мы не имѣемъ насыщеннаго раствора хлористоводороднаго газа. Въ продажной соляной кислотѣ содержаніе хлористаго водорода доходитъ иногда до 35%. Насыщенная же кислота содержитъ 42,35% (уд. в. 1,210).

Примѣси въ продажной соляной кислотѣ бываютъ различнаго рода и количества, напр. основанія, какъ натрій, алюминій, кальцій, желѣзо, марганецъ (1—3%), далѣе, мышьякъ, хлоръ, бромъ, іодъ, сѣрнистая кислота. Фармакопея допускаетъ количество постороннихъ твердыхъ веществъ до 5%.—Пары простой соляной кислоты очень ядовиты и противъ нихъ слѣдуетъ принимать мѣры предосторожности.

Желтый цвѣтъ простой соляной кислоты не всегда зависитъ отъ желѣза, чаще онъ происходитъ отъ примѣси органическихъ веществъ. Въ послѣднемъ случаѣ кислота дѣлается безцвѣтною при пресыщеніи амміакомъ. Количество сѣрнистой кислоты иногда доходитъ до 7%.

Испытаніе простой соляной кислоты простирается по требованію фармакопеи на опредѣленіе уд. вѣса, процентнаго содержанія хлористаго водорода и взвѣшиваніе сухого остатка.

1) Эмпирическій способъ, опредѣлить уд. в. данной кислоты, заключается въ слѣдующемъ: соляную кислоту наливаютъ въ реактивную трубочку и прибавляютъ каплю перувіанскаго бальзама. Капля плаваетъ на поверхности кислоты и послѣ взбалтыванія снова поднимается на верхъ,

если уд. вѣсъ кислоты не ниже 1,158. Но такъ какъ опредѣленіе крѣпости данной кислоты подобнымъ образомъ не можетъ дать точныхъ результатовъ, то имъ пользуются лишь въ исключительныхъ случаяхъ, и предпочитаютъ опредѣленіе помощью ареометра или, вѣрнѣе всего, титрованіемъ.

2) 10 g. простой соляной кислоты, выпаренные до суха, не должны давать болѣе 0,5 g. сухого остатка. Выпариваніе производится осторожно подъ хорошей тягой, такъ какъ вдыханіе паровъ соляной кислоты можетъ имѣть очень дурныя послѣдствія, особенно для людей, имѣющихъ склонность къ легочнымъ страданіямъ.

3) 3,65 g. простой соляной кислоты, разбавленные водою и смѣшанные съ 5—6 каплями раствора фенолфталеина, требуютъ для насыщенія отъ 29 до 31 cem. нормальнаго раствора ѣдкаго кали.—Способъ титрованія описанъ при Acidum hydrochloratum purum.

Фармакопея не требуетъ испытанія простой соляной кислоты на мышьякъ, встрѣчающійся довольно часто, если не всегда, въ простой кислотѣ, приготовляемой большею частью при помощи сѣрной кислоты, добываемой изъ сѣрнистаго колчедана. Въ случаѣ надобности, испытаніе производится такъ же, какъ и чистой соляной кислоты.

Освобожденіе отъ мышьяка простой соляной кислоты. Чтобы получить простую соляную кислоту, содержащую только слѣды мышьяка, въ кислоту кладутъ на 10—15 сутокъ пластинки мѣдной жести, и взбалтываютъ нѣсколько разъ. На 1 литръ кислоты достаточно 3—5 g. мѣди. Въ кислоту такимъ образомъ попадаетъ немного мѣди, которая, впрочемъ, употребленію ея нисколько не вредитъ. Если мѣдь не чиста, то она предварительно очищается разведенною сѣрною кислотою и обмывается водою.

Рис. 19.

Сохраненіе. Сохраняется простая соляная кислота въ прохладномъ мѣстѣ въ числѣ сильнодѣйствующихъ средствъ, съ предосторожностью (списокъ Б). Стеклянную пробку, которую предписываетъ фармакопея, можно свободно замѣнить простою пробкою, пропитанною горячимъ парафиномъ. Стеклянная пробка никогда не прилегаетъ на столько плотно, чтобы совершенно устранить улетучиваніе кислоты. Такъ какъ воздухъ въ аптечныхъ помѣщеніяхъ всегда содержитъ амміакъ, то пробка и края горлышка бутылки покрываются толстымъ слоемъ хлористаго аммонія. Для избѣжанія этого слѣдуетъ пробку и горлышко бутылки, содержащей соляную кислоту, всегда покрывать стекляннымъ колпакомъ.

Простая кислота дымится такъ сильно, что при переливаніи ее изъ запасной въ другую стклянку, помѣщеніе наполняется въ скоромъ времени густыми парами. Для устраненія такого неудобства, примѣняется слѣдующее приспособленіе: пробка, пропитанная парафиномъ, имѣетъ два круглыя отверстія; въ одно изъ нихъ вставлена 0,5 cm. широкая стеклянная трубочка, на верхнемъ концѣ согнутая колѣнообразно (a b), а въ другомъ отверстіи находится болѣе узкая, прямая трубочка (c). При нагибаніи бутылки кислота течетъ по выходной трубочкѣ (a b) въ подставленную стклянку, причемъ по тонкой

воздушной трубочкѣ (c), проникаетъ въ стклянку воздухъ. Трубочки закрываются снаружи узкими реактивными цилиндрами (рис. 19).

Гдѣ соляная кислота держится въ большихъ баллонахъ, совѣтуется употреблять особое приспособленіе для переливанія кислоты и поднятія тяжелаго баллона, которое изображено на рис. 20. На баллонъ надѣваютъ парафинованную пробку съ 1 cm. широкой воздушной и 1,5 cm. широкой выходной трубкою.

Рис. 20.

Примѣненіе. Простая соляная кислота назначается иногда для ножныхъ ваннъ по 100 g. на 6—8 литровъ воды, для общихъ ваннъ 750—1000 g. на 300 литровъ воды при ломотѣ. Для приготовленія подобныхъ ваннъ нужно пользоваться исключительно деревянными сосудами. Для шипучихъ общихъ ваннъ берутъ 1000 g. кристаллической или 500 g. двууглекислой соды и 500 g. соляной кислоты. Въ неразбавленномъ видѣ кислотою пользуются какъ прижигающимъ при укусахъ ядовитыми животными, бѣшеными собаками и проч. Для полосканія рта, горла, приготовленія глазныхъ примочекъ и проч. пользуются чистою соляною кислотою, Acidum hydrochloratum purum.

Въ химическомъ производствѣ простая соляная кислота имѣетъ разностороннее примѣненіе, напр. въ производствахъ хлорнаго газа, хлорноватой извести, Бертоллетовой соли; въ сахарномъ производствѣ для очистки животнаго угля, пропитаннаго известковыми соединеніями, въ клеевомъ производствѣ (соляная кислота растворяетъ известковую часть костей и оставляетъ костяной клей нетронутымъ), при выдѣленіи благородныхъ металловъ, при приготовленіи хлороформа, хлоралгидрата, царской водки, для растворенія известковыхъ отложеній на стѣнкахъ стеклянной посуды, накипи въ паровыхъ котлахъ. Паяльщики ею пользуются въ своемъ производствѣ, красильщики для приготовленія протравъ, земледѣлы для испытанія почвы на содержаніе мергели (смѣси извѣстняка съ глиной).

Въ ручной продажѣ простая соляная кислота отпускается съ предосторожностью; никогда въ чайныхъ стаканахъ или чашкахъ или сельтерскихъ бутылкахъ, безъ надлежащей надписи. Достаточно 10—20 g. простой соляной кислоты, чтобы отравить взрослаго человѣка.

---

26. Acidum hydrochloratum purum.

Acidum hydrochloricum s. muriaticum purum. Чистая хлористоводородная или соляная кислота. Salzsäure. Chlorwasserstoffsäure. Acide chlorhydrique. Acide muriatique. Acide hydrochlorique. Chlorhydric acid. Hydrochloric acid. Muriatic acid.

Исторія. Basilius Valentinus впервые приготовилъ, въ 15 столѣтіи, соляную кислоту, посредствомъ перегонки поваренной соли съ желѣзнымъ купоросомъ и далъ перегону названіе: „Aqua caustica, ѣдкая вода“. Въ серединѣ 17 столѣтія Glauber сообщилъ способъ приготовленія соляной кислоты дѣйствіемъ сѣрной кислоты на поваренную соль, почему и дымящаяся соляная кислота получила названіе „Spiritus salis fumans Glauberi“. Priestley приготовилъ въ 1772 году соляно-кислый газъ въ чистомъ видѣ. Humphry Davy показалъ въ 1810 году, что названный газъ состоитъ изъ хлора и водорода.

Мѣстонахожденіе въ природѣ. Свободная соляная кислота находится въ изверженіяхъ нѣкоторыхъ вулкановъ, напр. Гекла и Везувія. Ея происхожденіе здѣсь объясняется тѣмъ, что въ вулканахъ перегрѣтые водяные пары дѣйствуютъ на хлористый магній, образуя соляную кислоту:

$$Mg\,Cl_2 + H_2O = Mg\,O + 2\,H\,Cl.$$

Равнымъ же образомъ объясняется присутствіе свободной соляной кислоты въ нѣкоторыхъ рѣкахъ, берущихъ начало въ вулканической области, напр. въ Rio Vinagre (уксусная рѣка) въ Южной Америкѣ и въ Sungi-Pait на островѣ Ява. Свободная соляная кислота, кромѣ того, находится въ желудочномъ сокѣ, по всей вѣроятности въ видѣ „пепсиновой соляной кислоты“, которая переваривает бѣлковыя вещества.

Въ химическихъ соединеніяхъ соляная кислота имѣетъ самое обширное распространеніе. Хлористый натрій или поваренная соль почти вездѣ встрѣчается, и образуетъ, на ряду съ другими хлористыми солями, во многихъ мѣстностяхъ громаднѣйшія залежи.

Номенклатура. Химическое соединеніе $H\,Cl$, состоящая изъ хлора и водорода, носитъ названіе хлористоводороднаго газа или просто хлористаго водорода. Соляною кислотою или хлористоводородною кислотою называются въ обиходѣ водные растворы хлористоводороднаго газа, различной крѣпости. Названіе „Acidum hydrochloratum“ выражаетъ составъ кислоты изъ хлора и водорода; названіе же „Acidum muriaticum“ введено въ употребленіе Lavoisier'емъ въ то время, когда хлоръ еще считался сложнымъ тѣломъ, а именно соединеніемъ съ кислородомъ элемента „Murium“.

Образованіе хлористаго водорода. Хлористый водородъ образуется при многихъ химическихъ процессахъ, какъ то:

1. При прямомъ соединеніи хлора съ водородомъ:

$$\underset{\text{хлоръ}}{Cl_2} + \underset{\text{водородъ}}{H_2} = \underset{\text{хлористый водородъ}}{2\,H\,Cl.}$$

При смѣшеніи равныхъ объемовъ хлора и водорода въ темнотѣ не происходитъ соединенія. Но моментальное соединеніе происходитъ со страшною силою (взрывомъ), если смѣсь этихъ двухъ газовъ подвергаютъ непосредственному дѣйствію солнечнаго свѣта.

Такимъ же образомъ, какъ солнечный свѣтъ, дѣйствуютъ еще магнезіальный свѣтъ, электрическій разрядъ и платиновая губка.

Въ разсѣянномъ свѣтѣ соединеніе происходитъ медленно и безъ взрыва.

2. При дѣйствіи хлора на воду происходитъ образованіе хлористаго водорода, въ темнотѣ медленно, а подъ вліяніемъ солнечнаго свѣта скоро, причемъ выдѣляется кислородъ:

$$\underset{\text{хлоръ}}{Cl_2} + \underset{\text{вода}}{H_2O} = \underset{\text{хлористый водородъ}}{2\,H\,Cl} + \underset{\text{кислородъ}}{O.}$$

3. Хлоръ дѣйствуетъ на многочисленныя органическія вещества, образуя хлористый водородъ, напр.

$$\text{a)}\ \underset{\text{метанъ}}{CH_4} + \underset{\text{хлоръ}}{Cl_2} = \underset{\text{хлористый метилъ}}{CH_3\,Cl} + \underset{\text{хлористый водородъ.}}{H\,Cl.}$$

$$\text{b)}\ \underset{\text{бензолъ}}{C_6H_6} + \underset{\text{хлоръ}}{Cl_2} = \underset{\text{монохлорбензолъ}}{C_6H_5\,Cl} + \underset{\text{хлористый водородъ.}}{H\,Cl.}$$

Приготовленіе. Приготовленіе соляной кислоты происходитъ исключительно разложеніемъ (природныхъ) хлористыхъ металловъ, преимущественно поваренной соли.

Простая соляная кислота (см. Nr. 25) получается какъ побочный продуктъ въ содовомъ производствѣ по способу Le Blanc'a,

дѣйствіемъ сѣрной кислоты на поваренную соль (см. Natrium carbonicum). Для полученія чистой соляной кислоты можно или очищать простую кислоту, покупаемую за относительно дешевую цѣну, или прямо приготовлять препаратъ изъ чистыхъ матеріаловъ, т. е. достаточно чистой поваренной соли и такой же сѣрной кислоты.

Приготовленіе чистой соляной кислоты (для медицинскаго употребленія) въ фармацевтической лабораторіи теперь не представляетъ особыхъ выгодъ, вслѣдствіе чего оно производится, только при случаѣ, для упражненія учениковъ или, если требуется для химическихъ цѣлей препаратъ, совершенно свободный отъ извѣстныхъ примѣсей (мышьяка, олова). Вслѣдствіе того описывается здѣсь производство лишь въ общихъ чертахъ.

а) Полученіе чистой соляной кислоты изъ простой кислоты.

Продажная простая соляная кислота содержитъ примѣси мышьяка, сѣрной кислоты, сѣрнистой кислоты, хлора (оба послѣднихъ, разумѣется, не одновременно), хлорнаго желѣза, иногда и хлористаго алюминія, органическія, напр. дегтеобразныя вещества. Всѣ эти примѣси должны быть устранены, т. е. превращены въ нелетучія соединенія, что отчасти оказывается довольно затруднительнымъ.

Приготовленіе чистой кислоты посредствомъ ректификаціи продажной простой, хотя и даетъ самый дешевый чистый препаратъ, но можетъ быть допущено только тогда, когда имѣется простая кислота, почти безцвѣтная и совершенно свободная отъ мышьяка. Примѣси хлора и сѣрнистой кислоты, никогда не присутствующія одновременно, могутъ быть устранены относительно легко: хлоръ—прибавленіемъ достаточнаго количества сѣрнистой кислоты или мѣдныхъ стружекъ, а сѣрнистая кислота—прибавленіемъ хлорной воды или перекиси марганца. Если простая кислота содержитъ мышьякъ, то удаленіе послѣдняго требуетъ сложныхъ и затруднительныхъ операцій, которыя, произведенныя достаточно тщательно, всегда даютъ чистый препаратъ. Если простая кислота безцвѣтна, то врядъ ли она содержитъ органическія вещества или желѣзо. Впрочемъ, эти вещества легко могутъ быть удалены.

Простая соляная кислота, прежде всего, испытывается на мышьякъ, и послѣ того, если она оказалась свободною отъ мышьяка, на сѣрнистую кислоту или хлоръ. Въ случаѣ присутствія мышьяка, ее разбавляютъ до уд. вѣса 1,128—1,130, вливаютъ въ глиняный горшокъ, помѣщенный въ песчаную баню, кладутъ въ кислоту пластинки изъ мѣдной жести, длиною 2—3 cm., и оставляютъ на сутки, нагрѣвая до 35°. По истеченіи этого времени вынимаютъ мѣдь, на которой осѣлъ мышьякъ, очищаютъ пескомъ и вставляютъ снова въ кислоту на цѣлыя сутки или на полсутки. Такимъ образомъ удаляются изъ кислоты послѣдніе слѣды мышьяка, а также и свободный хлоръ.—Если соляная кислота содержитъ сѣрнистую кислоту, то послѣдняя удаляется прибавленіемъ къ кислотѣ нѣсколькихъ кусочковъ перекиси марганца, т. е. окисляется на нелетучую сѣрную кислоту, послѣ чего образующійся незначительный излишекъ свободнаго хлора устраняется мѣдью. Органическія вещества, находящіяся въ кислотѣ, также окисляются хлоромъ.

Хлорное желѣзо $Fe Cl_3$ (улетучивающееся вмѣстѣ съ парами соляной кислоты) превращается мѣдью въ нелетучее хлористое желѣзо $Fe Cl_2$.

Подвергнутая предварительной очисткѣ, тѣмъ или другимъ способомъ, соляная кислота вливается въ реторту (b), содержащую мѣдныя стружки, препятствующія окисленію хлористаго желѣза въ хлорное желѣзо. Для вливанія кислоты употребляютъ длинную воронку, чтобы не обрызгать шейку реторты, и соединяютъ реторту съ колбою (c), служащей пріемникомъ и содержащей немного холодной, но чистой соляной кислоты или чистой воды. Отверстіе (k) колбы должно плотно обнимать шейку реторты; мѣсто прикосновенія остается открытымъ, т. е. не замазывается. Такъ какъ съ самаго начала перегонки хлористоводородный газъ переходитъ вмѣстѣ съ небольшимъ количествомъ водяныхъ паровъ, то и пріемникъ слѣдуетъ охлаждать съ самаго начала очень холодною водою изъ резервуара (f), чтобы пары хлористаго водорода какъ можно скорѣе поглощались чистою водою или соляною кислотою въ пріемникѣ. Во время перегонки, первоначально переходящая соляная кислота получается слабѣе содержаніемъ хлористаго водорода, но когда крѣпость кислоты доходитъ до 20% и температура уже поднялась до 110°, то послѣдняя болѣе не мѣняется и переходящая затѣмъ кис-

лота содержитъ приблизительно 20% хлористаго водорода. Въ ретортѣ оставляютъ $^1/_4$—$^1/_3$ всей жидкости, годной только для приготовленія хлорной воды (рис. 21).

Способъ Bettendorff'a, для очистки отъ мышьяка простой соляной кислоты, состоитъ въ томъ, что къ простой кислотѣ прибавляютъ хлористое олово $SnCl_2$, которымъ мышьякъ осаждается въ видѣ металлическаго мышьяка; послѣдній отдѣляется отъ кислоты фильтрованіемъ послѣ отстаиванія. Очищенная такимъ образомъ кислота перегоняется. Недостатки этого способа заключаются въ слѣдующемъ: во первыхъ, выдѣлившійся мышьякъ слѣдуетъ удалить изъ кислоты очень тщательно, посредствомъ фильтрованія, такъ какъ самое незначительное количество его, оставшееся въ кислотѣ, при послѣдующей перегонкѣ переходитъ вмѣстѣ съ парами кислоты въ видѣ трехлористаго мышьяка. Затѣмъ образуется, вслѣдствіе возстановленія мышьяка, хлорное олово $SnCl_4$, которое также улетучивается съ парами соляной кислоты. При надлежащей осторожности, хотя и удается получить по этому способу соляную кислоту, совершенно свободную отъ мышьяка, но за то она всегда содержитъ болѣе или менѣе значительныя примѣси олова.

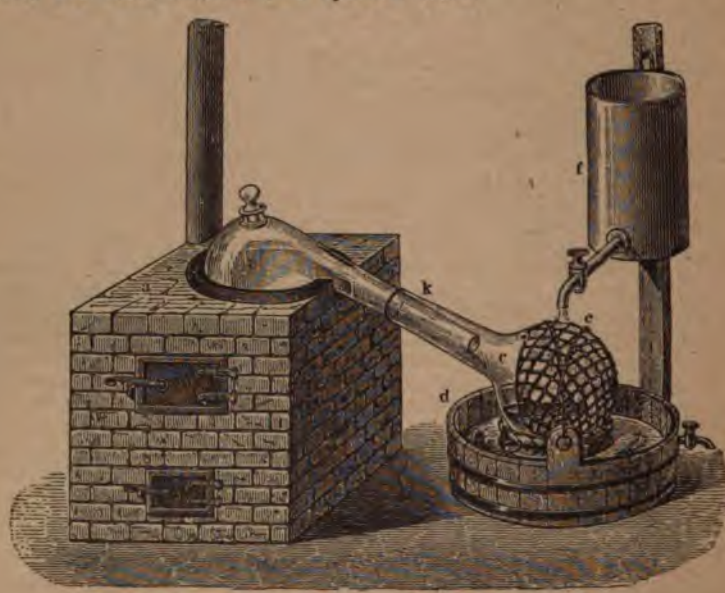


Рис. 21.

Прежній способъ, насыщать простую кислоту сѣроводородомъ или прибавлять нѣсколько кусочковъ сѣрнистаго желѣза, отчего мышьякъ выдѣляется въ видѣ сѣрнистаго мышьяка, хотя и даетъ хорошіе результаты, но работа съ сѣроводородомъ принадлежитъ къ тѣмъ операціямъ, которыя по возможности избѣгаются въ фармацевтическихъ лабораторіяхъ. Къ этому еще прибавляется затрудненіе, удалить лишній сѣроводородъ изъ кислоты. При способѣ обрабатыванія кислоты двухромокаліевою солью, чтобы превратить мышьяковистую кислоту въ мышьяковую, не перегоняющуюся съ парами кислоты, попадаетъ въ кислоту много свободнаго хлора, и при этомъ все таки не устраняется возможность образованія во время перегонки пятихлористаго мышьяка, который опять распадается на переходящіе въ пріемникъ свободный хлоръ и летучій трехлористый мышьякъ: $AsCl_5 = Cl_2 + AsCl_3$.

b) Приготовленіе чистой соляной кислоты въ фармацевтической лабораторіи изъ поваренной соли и сѣрной кислоты.

Необходимо брать поваренную соль, свободную отъ мышьяка, бромистыхъ и іодистыхъ соединеній и желѣза. Нужная для этого сѣрная кислота не должна содержать ни мышьяка, ни кислородныхъ

дѣйствіемъ сѣрной кислоты на поваренную соль (см. Natrium carbonicum). Для полученія чистой соляной кислоты можно или очищать простую кислоту, покупаемую за относительно дешевую цѣну, или прямо приготовлять препаратъ изъ чистыхъ матеріаловъ, т. е. достаточно чистой поваренной соли и такой же сѣрной кислоты.

Приготовленіе чистой соляной кислоты (для медицинскаго употребленія) въ фармацевтической лабораторіи теперь не представляетъ особыхъ выгодъ, вслѣдствіе чего оно производится, только при случаѣ, для упражненія учениковъ или, если требуется для химическихъ цѣлей препаратъ, совершенно свободный отъ извѣстныхъ примѣсей (мышьяка, олова). Вслѣдствіе того описывается здѣсь производство лишь въ общихъ чертахъ.

a) Полученіе чистой соляной кислоты изъ простой кислоты.

Продажная простая соляная кислота содержитъ примѣси мышьяка, сѣрной кислоты, сѣрнистой кислоты, хлора (оба послѣднихъ, разумѣется, не одновременно), хлорнаго желѣза, иногда и хлористаго алюминія, органическія, напр. дегтеобразныя вещества. Всѣ эти примѣси должны быть устранены, т. е. превращены въ нелетучія соединенія, что отчасти оказывается довольно затруднительнымъ.

Приготовленіе чистой кислоты посредствомъ ректификаціи продажной простой, хотя и даетъ самый дешевый чистый препаратъ, но можетъ быть допущено только тогда, когда имѣется простая кислота, почти безцвѣтная и совершенно свободная отъ мышьяка. Примѣси хлора и сѣрнистой кислоты, никогда не присутствующія одновременно, могутъ быть устранены относительно легко: хлоръ—прибавленіемъ достаточнаго количества сѣрнистой кислоты или мѣдныхъ стружекъ, а сѣрнистая кислота—прибавленіемъ хлорной воды или перекиси марганца. Если простая кислота содержитъ мышьякъ, то удаленіе послѣдняго требуетъ сложныхъ и затруднительныхъ операцій, которыя, произведенныя достаточно тщательно, всегда даютъ чистый препаратъ. Если простая кислота безцвѣтна, то врядъ ли она содержитъ органическія вещества или желѣзо. Впрочемъ, эти вещества легко могутъ быть удалены.

Простая соляная кислота, прежде всего, испытывается на мышьякъ, и послѣ того, если она оказалась свободною отъ мышьяка, на сѣрнистую кислоту или хлоръ. Въ случаѣ присутствія мышьяка, ее разбавляютъ до уд. вѣса 1,128—1,130, вливаютъ въ глиняный горшокъ, помѣщенный въ песчаную баню, кладутъ въ кислоту пластинки изъ мѣдной жести, длиною 2—3 cm., и оставляютъ на сутки, нагрѣвая до 35°. По истеченіи этого времени вынимаютъ мѣдь, на которой осѣлъ мышьякъ, очищаютъ пескомъ и вставляютъ снова въ кислоту на цѣлыя сутки или на полсутки. Такимъ образомъ удаляются изъ кислоты послѣдніе слѣды мышьяка, а также и свободный хлоръ.—Если соляная кислота содержитъ сѣрнистую кислоту, то послѣдняя удаляется прибавленіемъ къ кислотѣ нѣсколькихъ кусочковъ перекиси марганца, т. е. окисляется на нелетучую сѣрную кислоту, послѣ чего образующійся незначительный излишекъ свободнаго хлора устраняется мѣдью. Органическія вещества, находящіяся въ кислотѣ, также окисляются хлоромъ.

Хлорное желѣзо $Fe Cl_3$ (улетучивающееся вмѣстѣ съ парами соляной кислоты) превращается мѣдью въ нелетучее хлористое желѣзо $Fe Cl_2$.

Подвергнутая предварительной очисткѣ, тѣмъ или другимъ способомъ, соляная кислота вливается въ реторту (b), содержащую мѣдныя стружки, препятствующія окисленію хлористаго желѣза въ хлорное желѣзо. Для вливанія кислоты употребляютъ длинную воронку, чтобы не обрызгать шейку реторты, и соединяютъ реторту съ колбою (c), служащей пріемникомъ и содержащей немного холодной, но чистой соляной кислоты или чистой воды. Отверстіе (k) колбы должно плотно обнимать шейку реторты; мѣсто прикосновенія остается открытымъ, т. е. не замазывается. Такъ какъ съ самаго начала перегонки хлористоводородный газъ переходитъ вмѣстѣ съ небольшимъ количествомъ водяныхъ паровъ, то и пріемникъ слѣдуетъ охлаждать съ самаго начала очень холодною водою изъ резервуара (f), чтобы пары хлористаго водорода какъ можно скорѣе поглощались чистою водою или соляною кислотою въ пріемникѣ. Во время перегонки, первоначально переходящая соляная кислота получается слабѣе содержаніемъ хлористаго водорода, но когда крѣпость кислоты доходитъ до 20% и температура уже поднялась до 110°, то послѣдняя болѣе не мѣняется и переходящая затѣмъ кис-

газоотводныя трубки пошире. Напр. для 500 g. поваренной соли берутъ трубки 0,5 cm., а для 1—2 kg. соли 0,7—0,8 cm. въ діаметрѣ. Далѣе, слѣдуетъ наливать на соль не всю кислоту сразу, а частями. При употребленіи крупной поваренной соли сѣрная кислота легко протекаетъ на дно колбы.

Если все количество сѣрной кислоты 3—4 порціями уже налито въ колбу, а выдѣленіе газа при обыкновенной температурѣ прекращается, то реакція поддерживается нагрѣваніемъ въ песчаной банѣ. При этомъ не слѣдуетъ торопиться, а нужно нагрѣвать медленно. Выдѣленіе паровъ соляной кислоты постепенно усиливается такъ, что при правильномъ и равномѣрномъ нагрѣваніи получается тихая, безпрерывная струя газа. При сильномъ же нагрѣваніи, особенно въ началѣ, можетъ случиться, что пробка и содержимое колбы будутъ выброшены. Въ такомъ случаѣ остается только, если возможно, погасить огонь и немедленно удалиться изъ помѣщенія, оставивъ двери, и по возможности, и окна открытыми.

При описанныхъ уловіяхъ выдѣленіе хлористаго водорода изъ поваренной соли происходитъ при 60—95° С.; но при употребленіи болѣе сильно разбавленной сѣрной кислоты потребовалась бы болѣе высокая температура. Для промыванія газа не слѣдуетъ брать слишкомъ большую стклянку и наливать слишкомъ много воды. Труба, входящая-въ пріемникъ (g), должна погружаться въ воду не глубже 1 cm., такъ какъ, во первыхъ, солянокислый газъ очень легко растворяется въ водѣ, а во вторыхъ, водный растворъ соляной кислоты болѣе тяжелъ, чѣмъ чистая вода, такъ, что насыщенные соляною кислотою верхніе слои жидкости опускаются на дно, между тѣмъ какъ болѣе легкая, содержащая менѣе соляной кислоты, нижняя часть жидкости всегда поднимается на поверхность, около газовой трубы. Если содержимое пріемника нагрѣвается, то слѣдуетъ охлаждать. Окончаніе выдѣленія газа узнается тѣмъ, что газовые пузырьки начинаютъ появляться все рѣже и промывательная стклянка сильно нагрѣвается, вслѣдствіе перехода въ нее паровъ воды.

Собранная въ пріемникѣ кислота занимаетъ объемъ почти $18^1/_2$ частей воды, имѣетъ вѣсъ около 20,8 частей и уд. вѣсъ около 1,138, что соотвѣтствуетъ содержанію 28% хлористаго водорода (см. ниже таблицу). Чтобы получить кислоту съ содержаніемъ 25% хлористаго водорода, перегонъ слѣдуетъ разбавить перегнанною водою: при уд. вѣсѣ 1,138 и вѣсѣ 20,8 ч. ($25 : 28 = 20,8 : x = 23,28$) до 23,28 ч., или прибавить 4,48 ч. воды. Чтобы было возможно, произвести разбавленіе прямо, съ жидкостью, полученною при перегонкѣ, необходимо передъ началомъ перегонки точно опредѣлить тару пріемника. По теоріи получаются изъ 10 ч. хлористаго натрія 6,23 ч. хлористаго водорода или ($4 \times 6,23 =$) 24,9 ч. 25%—соляной кислоты, такъ какъ 58,5 (Na Cl) : 36,5 (H Cl) $= 10 : x$ ($= 6,23$).

Рис. 23.

Если сѣрная кислота была свободна отъ мышьяка и окисловъ азота, то и полученная соляная кислота не будетъ содержать мышьяка и хлора. Если поваренная соль была загрязнена органическими веществами (пылью, бумажными обрывками и т. п.), то дѣйствіемъ послѣднихъ на сѣрную кислоту можетъ образоваться сѣрнистая кислота; если соль содержала желѣзо, то соляная кислота получится съ примѣсью желѣзныхъ соединеній, такъ какъ хлорное желѣзо улетучивается съ парами соляной кислоты; слѣдовательно надо выбирать для обработки возможно бѣлую и свободную отъ желѣза поваренную соль.

Получить сѣрную кислоту, свободную отъ мышьяка, не представляетъ затрудненій. Но за то всякая простая сѣрная кислота содержитъ окислы азота. На присутствіе послѣднихъ сѣрная кислота обязательно должна быть изслѣдована; въ случаѣ надобности они удаляются слѣдующимъ образомъ: къ 10 ч. очищенной сѣрной кислоты находящейся въ колбѣ съ короткою шейкою, прибавляютъ постепенно 1,5 ч. сухой поваренной соли, смѣшиваютъ нагрѣваютъ въ песчаной банѣ подъ хорошей тягой до 160°. Этимъ удаляются всѣ окислы азота, способные образовать свободный хлоръ съ хлористоводороднымъ газомъ. Сѣрная кислота употребляется разбавленною для того чтобы образовавшаяся кислая сѣрнонатріевая соль получилась легче растворимою чѣмъ препятствуютъ вспѣниванію массы въ колбѣ.

Остатки послѣ приготовленія соляной кислоты. Остатокъ получаемый при приготовленіи соляной кислоты изъ поваренной соли и сѣрной кислоты, не имѣетъ никакого значенія и обыкновенно выбрасывается, хотя и для н

можно найти различнаго рода примѣненія. Между прочимъ, изъ него можно получить при помощи перекристаллизовыванія хорошую двусѣрнонатріевую соль, пригодную для количественнаго анализа. Растворенный въ водѣ остатокъ особенно пригоденъ для чистки мѣдныхъ вещей, вмѣсто разведенной сѣрной кислоты.

Если остатокъ желаютъ просто уничтожить, то наполняютъ колбу водою и вставляютъ отверстіемъ внизъ въ деревянный сосудъ съ водою, остатокъ постепенно растворяется, причемъ тяжелый растворъ опускается внизъ, освобождая доступъ къ соляному остатку свѣжему количеству воды (рис. 23).

Теоретическія объясненія. Приготовленіе соляной кислоты изъ поваренной соли и сѣрной кислоты, происходитъ такимъ образомъ, что болѣе сильная сѣрная кислота вытѣсняетъ болѣе слабый хлоръ изъ его соединенія и занимаетъ мѣсто послѣдняго, образуя такимъ образомъ соляную кислоту и сѣрнонатріевую соль. Ходъ реакціи объясняется простѣйшимъ образомъ при помощи слѣдующаго уравненія:

$$\underset{\substack{\text{поваренная соль.}\\ 2\times 58{,}5=117}}{2\,NaCl} + \underset{\substack{\text{сѣрная кислота.}\\ 98}}{H_2SO_4} = \underset{\text{соляная кислота.}}{2\,HCl} + \underset{\text{сѣрнонатріевая соль.}}{Na_2SO_4}$$

другими словами, достаточно 1 частицы сѣрной кислоты ($H_2SO_4 = 98$), чтобы разложить 2 частицы поваренной соли ($2\,NaCl = 117$), или для разложенія 10 ч. поваренной соли—8,37 ч. сѣрной кислоты.

Выше изложенное уравненіе объясняетъ также исходъ реакціи; но если слѣдить за теченіемъ послѣдней, то легко можно различать двѣ стадіи.

Въ первой стадіи, которая оканчивается уже при невысокой температурѣ (100—110°), сѣрная кислота дѣйствуетъ на хлористый натрій, образуя соляную кислоту и двусѣрнонатріевую соль (кислый сѣрнокислый натръ). Образованіе послѣдней происходитъ и въ такомъ случаѣ, если берутъ избытокъ поваренной соли,

$$\underset{\text{хлористый натрій.}}{NaCl} + \underset{\text{сѣрная кислота.}}{H_2SO_4} = \underset{\text{соляная кислота.}}{HCl} + \underset{\text{двусѣрнонатріевая соль.}}{NaHSO_4}$$

Во второй стадіи реакціи двусѣрнонатріевая соль дѣйствуетъ на неразложенную еще поваренную соль, освобождая изъ послѣдней соляную кислоту; но эта реакція

$$\underset{\text{поваренная соль.}}{NaCl} + \underset{\text{двусѣрнонатріевая соль.}}{NaHSO_4} = \underset{\text{соляная кислота.}}{HCl} + \underset{\text{сѣрнонатріевая соль.}}{Na_2SO_4}$$

происходитъ только при гораздо высшей температурѣ (около 300° и выше).

Такъ какъ въ послѣднемъ случаѣ стеклянные приборы обыкновенно лопаются, то предпочитаютъ употреблять столько сѣрной кислоты, чтобы все количество хлористаго натрія разложилось при образованіи двусѣрнонатріевой соли, такъ что реакція совершается при относительно не высокой температурѣ.

$$\underset{\substack{58{,}5\text{ поваренной соли.}}}{NaCl} + \underset{\substack{98\text{ сѣрной кислоты.}}}{H_2SO_4} = \underset{\text{двусѣрнонатріевая соль.}}{NaHSO_4} + HCl$$

Берутъ на 1 частицу (58,5) хлористаго натрія = 1 частицу (98) сѣрной кислоты, или на 10 ч. соли, круглымъ числомъ 18 ч. сѣрной кислоты.

Хлористоводородный газъ, безпрерывно дѣйствующіе аппараты. Въ химической лабораторіи часто требуется газообразная соляная кислота, какъ для аналитическихъ операцій, такъ и для синтетическихъ работъ. Приготовленіе газа черезъ нагрѣваніе поваренной соли съ сѣрною кислотою сопряжено съ различными неудобствами. Болѣе удобными оказываются слѣдующіе способы.

1) Дѣйствіемъ крѣпкой сѣрной кислоты на дымящуюся соляную кислоту (P. W. Hofmann). Въ колбу, емкости 2—4 литра, вливаютъ 0,5—1 литръ дымящейся соляной кислоты и закрываютъ колбу каучуковою пробкою, имѣющею въ одномъ отверстіи короткую воронку со стекляннымъ краномъ, въ другомъ—газоотводную трубу. Въ воронку вливаютъ крѣпкую сѣрную кислоту и кранъ держатъ обыкновенно закрытымъ. При употребленіи открываютъ кранъ воронки и выпускаютъ каплями, или тонкою струею крѣпкую сѣрную кислоту въ дымящуюся соляную, причемъ получается равномѣрное выдѣленіе хлористоводороднаго газа. Здѣсь сѣрная кислота дѣйствуетъ тѣмъ, что отнимаетъ воду и въ то же время повышаетъ температуру, чѣмъ и способствуетъ выдѣленію газообразнаго хлористаго водорода (рис. 24).

Рис. 24.

2) Разложеніемъ хлористыхъ металловъ въ аппаратѣ Киппа. По Neumann'y (Journ. pract. Chem. 37. 342) разлагаютъ въ аппаратѣ Киппа карналлитъ [1]) крѣпкою сѣрною кислотою и получаютъ изъ 0,5 kg. карналлита струю газа, не прерывающуюся нѣсколько дней. De Koninck (Zeitschr. anal. Chem. 19. 467) употребляетъ для той же цѣли куски наштатыря и крѣпкую сѣрную кислоту. Употребляемый имъ аппаратъ нѣсколько отличается отъ аппарата Киппа.

Если желаютъ употреблять хлористоводородный газъ въ совершенно сухомъ видѣ, то его пропускаютъ сперва сквозь крѣпкую сѣрную кислоту, а затѣмъ черезъ хлористый кальцій. Собирается надъ ртутью или проводится на дно совершенно сухихъ стклянокъ, изъ которыхъ онъ вытѣсняетъ воздухъ.

Свойства газообразнаго хлористаго водорода. Хлористый водородъ образуетъ безцвѣтный, дымящійся на воздухѣ газъ, со свойственнымъ, проницательно кислымъ запахомъ и вкусомъ. Онъ превращается при—4°, подъ давленіемъ 25 атмосферъ, или при +10°, подъ давленіемъ 40 атмосферъ, въ безцвѣтную жидкость, остающуюся жидкою еще при —102°, но застывающую при—115,7° въ безцвѣтную, кристаллическую массу, которая плавится снова при—112,5°. Уд. вѣсъ хлористаго водорода (H=1) = 18,25 или (воздухъ=1) = 1,26; 1 литръ хлористаго водорода вѣситъ при 0° C. и 760 mm. барометрическаго давленія=1,63 g.

Въ водѣ хлористый водородъ очень легко растворяется; водный растворъ имѣетъ кислую реакцію, кислый вкусъ и кислый запахъ, и называется соляною кислотою. 1 объемъ воды при 0° и 760° mm. барометрическаго давленія растворяетъ = 503 объема, при 15° = 450 объемовъ хлористаго водорода. Очень крѣпкіе водные растворы выдѣляютъ хлористый водородъ уже при обыкновенной температурѣ и вслѣдствіе этого дымятся на воздухѣ. Водный растворъ уд. в. 1,190 кипитъ при 60° C. Сначала выдѣляется почти чистый хлористоводородный газъ, причемъ при продолжительномъ нагрѣваніи температура медленно понимается до 110° C. и на этомъ останавливается. При 110° уже перегоняется чистая кислота уд. в. 1,104, съ содержаніемъ 20,17% хлор[illegible]

[1]) Карналлитъ, минералъ, встрѣчающійся въ Стассфуртѣ, состава K[illegible] $2\,Mg\,Cl_2 + 2\,H_2O$.

стаго водорода. При нагрѣваніи же слабыхъ водныхъ растворовъ соляной кислоты, кипѣніе начинается при 100°; причемъ перегоняются преимущественно водяные пары и остатокъ обогащается хлористымъ водородомъ. Точка кипѣнія поднимается медленно до 110° и при этой температурѣ перегоняется, какъ раньше, при крѣпкой кислотѣ, 20,17%— кислота съ уд. в. 1,104, химическій составъ которой соотвѣтствуетъ гидрату $HCl + 8H_2O$.

Твердый, кристаллизующійся гидратъ $HCl + 2H_2O$ получается при пропусканіи газообразной соляной кислоты въ дымящуюся кислоту при—22° С. Онъ плавится при—18° С.

Свойства соляной кислоты фармакопеи. Подъ названіемъ Acidum hydrochloratum purum находится въ фармакопеѣ растворъ хлористоводороднаго газа въ водѣ, содержащій 25% HCl.

Онъ представляетъ прозрачную, безцвѣтную, и при нагрѣваніи летучую жидкость, не дымящуюся на воздухѣ, уд. в. 1,124 при 15° С. обладающую всѣми свойствами, описанными при хлористомъ водородѣ.

Соляная кислота имѣетъ своеобразный кислый запахъ и (даже въ очень разведенномъ видѣ) кислый вкусъ и окрашиваетъ въ красный цвѣтъ синій лакмусовый пигментъ. По прибавленіи къ сильно разбавленной водою, соляной кислотѣ раствора азотносеребряной соли получается бѣлый, творожистый осадокъ хлористаго серебра:

$$\underset{\text{азотносеребряная соль.}}{AgNO_3} + \underset{\text{соляная кислота.}}{HCl} = \underset{\text{хлористое серебро.}}{AgCl} + \underset{\text{азотная кислота.}}{HNO_3}$$

который не растворяется въ азотной кислотѣ, но легко растворяется въ амміакѣ, сѣрноватистонатріевой соли и ціанистомъ каліи. — Если держать вблизи соляной кислоты, намоченную ѣдкимъ амміакомъ стеклянную палочку, то образуются бѣлые пары хлористаго аммонія (NH_4Cl = нашатырь).—Въ пробирную трубочку помѣщаютъ на кончикъ ножа перекиси марганца (MnO_2; см. Aqua Chlori), обливаютъ соляной кислотою и нагрѣваютъ осторожно надъ небольшимъ огнемъ; при этомъ выдѣляются пары хлора, которые можно узнать по ихъ тяжести, зеленому цвѣту, удушливому запаху и тѣмъ, что они моментально обезцвѣчиваютъ мокрую (красную или синюю) лакмусовую бумагу.

Въ химическомъ отношеніи соляная кислота обладаетъ исключительно кислотными свойствами, т. е. она образуетъ соли съ цѣлымъ рядомъ металловъ, ихъ окисей и гидрокисей (основаніями); но она не владѣетъ ни окисляющими ни раскисляющими способностями.

Соли соляной кислоты имѣютъ названіе хлористыхъ соединеній, и представляютъ въ большинствѣ случаевъ нормальныя соли формулы MCl, если M обозначаетъ одноэквивалентный атомъ металла. Соляная кислота, какъ одноосновная кислота, не образуетъ кислыхъ солей, но намъ извѣстны основныя соли (т. е. соединенія нейтральныхъ солей съ окисью или гидрокисью металла), напр. хлорокись цинка = $ZnCl_2 . Zn(OH)_2$.

Со спиртами соляная кислота образуетъ сложные эоиры, которые также можно разсматривать какъ продукты замѣщенія соотвѣтствующихъ углеводородовъ. Они получаются при насыщеніи подходящихъ спиртовъ хлористоводороднымъ газомъ, напр.:

$$\underset{\text{этиловый спиртъ}}{C_2H_5 . OH} + \underset{\text{соляная кислота}}{HCl} = \underset{\text{вода}}{H_2O} + \underset{\substack{\text{солянокислый этиловый эоиръ —} \\ \text{хлористый этилъ.}}}{C_2H_5Cl}.$$

Для органическаго синтеза важно свойство (безводной) соляной кислоты, притягивать воду, почему газообразную соляную кислоту часто употребляютъ при органическомъ синтезѣ, какъ уплотняющее средство, напр. при приготовленіи сложныхъ эѳировъ органическихъ кислотъ. Такъ, между прочимъ, получается этиловый эѳиръ коричной кислоты при насыщеніи газообразною соляною кислотою раствора коричной кислоты въ этиловомъ спиртѣ.

$$C_6H_5CH = CH - COO\,H + HO\,C_2H_5 = H_2O + C_6H_5 - CH = CH - COO\,C_2H_5$$

коричная кислота — этиловый спиртъ — вода — этиловый эѳиръ коричной кислоты.

Образующаяся при реакціи вода выдѣляется изъ элементовъ коричной кислоты и этиловаго спирта, при дѣйствіи на нихъ хлористоводороднаго газа.

Испытаніе. Предписанное фармакопеею испытаніе требуетъ опредѣленіе прозрачности, безцвѣтности и полной летучести препарата, а также отсутствія мышьяка, сѣрной кислоты, сѣрнистой кислоты, металловъ, желѣза, хлора, и содержанія въ соляной кислотѣ хлористаго водорода. Поступаютъ слѣдующимъ образомъ:

1) Для опредѣленія прозрачности и безцвѣтности соляной кислоты, наполняютъ пробирную трубочку, изъ бѣлаго стекла, почти до края, испытуемою кислотою и наблюдаютъ надъ бѣлою подкладкою въ отраженномъ, а также и въ проходящемъ свѣтѣ. Мутность кислоты можетъ имѣть различныя причины, напр. примѣсь кремневой кислоты, попавшей туда изъ сосуда, въ которомъ она сохранилась, а также и органическихъ веществъ, напр. отъ пробки. Желтое окрашиваніе кислоты можетъ происходить отъ (хлорнаго) желѣза; а также отъ присутствія свободнаго хлора. (По Backelandt'y образуется свободный хлоръ въ соляной кислотѣ, если послѣдняя одновременно подвергается дѣйствію воздуха и прямыхъ солнечныхъ лучей).

2) Летучесть опредѣляется, лучше всего, такимъ образомъ, что выпариваютъ 5—10 сет. соляной кислоты въ чистой платиновой чашкѣ или 10 капель на часовомъ стеклышкѣ въ водяной банѣ. Платиновая чашка и часовое стеклышко должно оставаться совершенно чистыми. Остатокъ состоитъ изъ солей металловъ, на которыя испытывается впослѣдствіи, или изъ хлористаго аммонія (NH_4Cl). Въ послѣднемъ случаѣ остатокъ имѣетъ подъ микроскопомъ кристаллическій видъ и улетучивается при дальнѣйшемъ нагрѣваніи. Хлористый аммоній образуется въ кислотѣ отъ того, что послѣдняя притягиваетъ изъ воздуха амміакъ. Такъ какъ горлышко и пробка у стклянокъ съ соляною кислотою почти всегда покрыты нашатырными кристаллами, то слѣдуетъ до произведенія испытанія, стклянку обтереть до чиста.

3) При смѣшеніи 2 сет. соляной кислоты съ 6 сет. раствора хлористаго олова не должно, въ продолженіи часа происходить бураго окрашиванія. Это испытаніе имѣетъ цѣлью открыть присутствіе мышьяка въ соляной кислотѣ. Таковое можно предположить, если въ продолженіи одного часа показывается бурое окрашиваніе или такой же осадокъ. Означенная реакція даетъ возможность, опредѣлить $^1/_{100}$ mg. мышьяка въ 1 сет. соляной кислоты. См. также стр. 111, подъ: соляная кислота, свободная отъ мышьяка.

4) 6 сет. соляной кислоты разбавляютъ 30 сет. воды. Къ 10 сет. этой разведенной соляной кислоты прибавляютъ 10 капель азотнобаріевой соли; въ продолженіи 5 минутъ не должно образовываться бѣлой мути. Причиной мутности является сѣрнобаріевая соль, которая указываетъ на присутствіе сѣрной кислоты въ испытуемой соляной кисло-

Если жидкость осталась прозрачною, то прибавляютъ къ слѣдующимъ 10 сем. разведенной, какъ выше указано, соляной кислоты, столько $^1/_{10}$—нормальнаго раствора іода (капель 5), пока не получится свѣтло-желтое окрашиваніе и прибавляютъ снова нѣсколько капель азотнобаріевой соли, причемъ и теперь не должно образоваться мути въ продолженіи 5 минутъ. Если кислота осталась прозрачною по прибавленіи азотно-баріевой соли, но появилась муть въ жидкости, смѣшанной съ іодомъ, то это указываетъ на присутствіе сѣрнистой кислоты. Послѣдняя окисляется іодомъ въ сѣрную кислоту, послѣ чего происходитъ образованіе нерастворимой сѣрнобаріевой соли, между тѣмъ какъ сѣрнисто-баріевая соль растворяется въ соляной кислотѣ относительно легко.

$$H_2SO_3 + O\,H_2 + J_2 = 2\,HJ + H_2SO_4$$

сѣрнистая кислота. вода. іодъ. іодистый водородъ. сѣрная кислота

5) Слѣдующіе 10 сем. разведенной (1 : 5) соляной кислоты смѣшиваютъ съ 15—20 сем. крѣпкой сѣроводородной воды; не должно образоваться никакого окрашиванія или даже осадка. Этимъ испытаніемъ опредѣляется присутствіе металловъ, осаждаемыхъ сѣро-водородомъ изъ кислаго раствора, напр. мѣди, свинца, олова; но нужно обратить вниманіе на то, что въ столь кислой жидкости небольшія количества упомянутыхъ металловъ легко ускользаютъ отъ наблюденія. Впрочемъ, подобнаго же рода примѣси замѣчаются уже при испытаніи кислоты на летучесть (подъ 2)). Появляющаяся по истеченіи нѣкото-раго времени бѣловатая муть происходитъ отъ выдѣлившейся сѣры.— Опытъ, не предписанный фармакопеею, производится только тогда, когда получился при выпариваніи кислоты значительный остатокъ, для болѣе точнаго опредѣленія послѣдняго.

6) При взбалтываніи 10 сем. разбавленной водою соляной кислоты (1:10) съ 8 каплями раствора желтой кровяной соли, не должно тот-часъ же происходить синяго окрашиванія. Тотчасъ же появляющееся синее окрашиваніе (берлинская синь) или тотчасъ же происходящій синій осадокъ указываютъ на примѣси солей окиси желѣза (хлор-наго желѣза $FeCl_3$). На появленіе синяго окрашиванія или осадка по истеченіи извѣстнаго времени не слѣдуетъ обращать вниманія, такъ какъ они, по всей вѣроятности, происходятъ отъ разложенія желѣзисто-синистаго водорода кислородомъ воздуха.

7) Не предписывается фармакопеею испытаніе на свободный хлоръ въ соляной кислотѣ. Къ 10 сем. разбавленной (1 : 5) соляной кислоты прибавляютъ нѣсколько капель крахмала съ іодистымъ цинкомъ: не должно происходить фіолетоваго или синяго окрашиванія. Свободный хлоръ выдѣляетъ изъ іодистаго цинка свободный іодъ, дающій съ крах-малъ синій іодистый крахмалъ. Синее окрашиваніе не должно появ-ляться ни сейчасъ, ни черезъ 2 минуты, если смѣсь осталась въ тем-номъ мѣстѣ. По истеченіи нѣкотораго времени образуется, подъ вліяніемъ кислорода воздуха, въ каждомъ кисломъ растворѣ іодистаго цинка съ крахмаломъ синій іодистый крахмалъ.

8) Опредѣленіе крѣпости. 3,65 g. соляной кислоты должны насыщать 25 сем. нормальнаго раствора ѣдкаго кали. Въ колбочку, содержащую уже 20—30 сем. воды, отвѣшиваютъ 3,65 g. соляной кислоты, прибавляютъ 3—5 капель раствора фенолфталеина и титруютъ нормальнымъ растворомъ ѣдкаго кали, имѣющемъ температуру 15° C.,

пока не появится красное окрашиваніе жидкости, не исчезающее въ продолженіи 2 — 3 минутъ. Для этого должно потребоваться 25 ccm. раствора ѣдкаго кали. Такъ какъ 1 эквивалентъ = 36,5 g. безводной соляной кислоты насыщаетъ 1 литръ нормальнаго раствора ѣдкаго кали, то 3,65 g. безводной кислоты должны соотвѣтствовать 100 ccm. нормальнаго раствора. Слѣдовательно 25 ccm. нормальнаго раствора равняются 25% безводной соляной кислоты въ 3,65 g. испытуемой кислотѣ.

ТАБЛИЦА

содержанія хлористаго водорода въ соляной кислотѣ различнаго уд. вѣса. Темп. 15° C. (Hager).

Проценты H Cl.	Удѣльный вѣсъ.	Проценты H Cl.	Удѣльный вѣсъ.	Проценты H Cl.	Удѣльный вѣсъ.	Проценты H Cl.	Удѣльный вѣсъ.
41	1,2013	31,25	1,1551	21,5	1,1056	11,75	1,0573
40,75	1,2002	31	1,1539	21,25	1,1044	11,5	1,0561
40,5	1,1991	30,75	1,1526	21	1,1031	11,25	1,0549
40,25	1,1980	30,5	1,1513	20,75	1,1019	11	1,0537
40	1,1969	30,25	1,1501	20,5	1,1007	10,75	1,0524
39,75	1,1958	30	1,1488	20,25	1,0994	10,5	1,0512
39,5	1,1947	29,75	1,1475	20	1,0982	10,25	1,0500
39,25	1,1936	29,5	1,1462	19,75	1,0969	10	1,0488
39	1,1925	29,25	1,1450	19,5	1,0957	9,75	1,0475
38,75	1,1913	29	1,1437	19,25	1,0945	9,5	1,0463
38,5	1,1902	28,75	1,1424	19	1,0932	9,25	1,0451
38,25	1,1890	28,5	1,1412	18,75	1,0920	9	1,0439
38	1,1878	28,25	1,1399	18,5	1,0907	8,75	1,0427
37,75	1,1867	28	1,1386	18,25	1,0895	8,5	1,0414
37,5	1,1855	27,75	1,1373	18	1,0883	8,25	1,0402
37,25	1,1844	27,5	1,1361	17,75	1,0870	8	1,0390
37	1,1833	27,25	1,1348	17,5	1,0858	7,75	1,0378
36,75	1,1821	27	1,1335	17,25	1,0845	7,5	1,0366
36,5	1,1810	26,75	1,1323	17	1,0833	7,25	1,0353
36,25	1,1798	26,5	1,1310	16,75	1,0821	7	1,0341
36	1,1787	26,25	1,1297	16,5	1,0807	6,75	1,0329
35,75	1,1775	26	1,1284	16,25	1,0795	6,5	1,0317
35,5	1,1763	25,75	1,1272	16	1,0783	6,25	1,0305
35,25	1,1752	25,5	1,1260	15,75	1,0770	6	1,0292
35	1,1739	25,25	1,1248	15,5	1,0758	5,75	1,0280
34,75	1,1727	25	1,1236	15,25	1,0746	5,5	1,0268
34,5	1,1714	24,75	1,1223	15	1,0733	5,25	1,0256
34,25	1,1702	24,5	1,1210	14,75	1,0721	5	1,0244
34	1,1689	24,25	1,1197	14,5	1,0709	4,75	1,0231
33,75	1,1677	24	1,1184	14,25	1,0696	4,5	1,0219
33,5	1,1664	23,75	1,1171	14	1,0684	4,25	1,0207
33,25	1,1652	23,5	1,1158	13,75	1,0672	4	1,0195
33	1,1639	23,25	1,1145	13,5	1,0659	3,5	1,0170
32,75	1,1627	23	1,1132	13,25	1,0647	3	1,0146
32,5	1,1614	22,75	1,1119	13	1,0635	2,5	1,0122
32,25	1,1602	22,5	1,1107	12,75	1,0622	2	1,0097
32	1,1589	22,25	1,1094	12,5	1,0610	1,5	1,0073
31,75	1,1577	22	1,1081	12,25	1,0598	1	1,0048
31,5	1,1564	21,75	1,1069	12	1,0585	0,5	1,0024

При повышеніи или пониженіи температуры на 1° C. убавляется или прибавляется при средней температурѣ удѣльный вѣсъ хлористоводородной кислоты

отъ 28—35 проц. приблизительно на 0,0005
„ 20—27 „ „ „ 0,0004
„ 13—17 „ „ „ 0,0003.

Если жидкость осталась прозрачною, то прибавляютъ къ слѣдующимъ 10 сем. разведенной, какъ выше указано, соляной кислоты, столько $^1/_{10}$—нормальнаго раствора іода (капель 5), пока не получится свѣтло-желтое окрашиваніе и прибавляютъ снова нѣсколько капель азотнобаріевой соли, причемъ и теперь не должно образоваться мути въ продолженіи 5 минутъ. Если кислота осталась прозрачною по прибавленіи азотнобаріевой соли, но появилась муть въ жидкости, смѣшанной съ іодомъ, то это указываетъ на присутствіе сѣрнистой кислоты. Послѣдняя окисляется іодомъ въ сѣрную кислоту, послѣ чего происходитъ образованіе нерастворимой сѣрнобаріевой соли, между тѣмъ какъ сѣрнистобаріевая соль растворяется въ соляной кислотѣ относительно легко.

$$\underset{\text{сѣрнистая кислота.}}{H_2SO_3} + \underset{\text{вода.}}{OH_2} + \underset{\text{іодъ.}}{J_2} = \underset{\text{іодистый водородъ.}}{2HJ} + \underset{\text{сѣрная кислота}}{H_2SO_4}$$

5) Слѣдующіе 10 сем. разведенной (1 : 5) соляной кислоты смѣшиваютъ съ 15—20 сем. крѣпкой сѣроводородной воды; не должно образоваться никакого окрашиванія или даже осадка. Этимъ испытаніемъ опредѣляется присутствіе металловъ, осаждаемыхъ сѣроводородомъ изъ кислаго раствора, напр. мѣди, свинца, олова; но нужно обратить вниманіе на то, что въ столь кислой жидкости небольшія количества упомянутыхъ металловъ легко ускользаютъ отъ наблюденія. Впрочемъ, подобнаго же рода примѣси замѣчаются уже при испытаніи кислоты на летучесть (подъ 2)). Появляющаяся по истеченіи нѣкотораго времени бѣловатая муть происходитъ отъ выдѣлившейся сѣры.— Опытъ, не предписанный фармакопеею, производится только тогда, когда получился при выпариваніи кислоты значительный остатокъ, для болѣе точнаго опредѣленія послѣдняго.

6) При взбалтываніи 10 сем. разбавленной водою соляной кислоты (1 : 10) съ 8 каплями раствора желтой кровяной соли, не должно тотчасъ же происходить синяго окрашиванія. Тотчасъ же появляющееся синее окрашиваніе (берлинская синь) или тотчасъ же происходящій синій осадокъ указываютъ на примѣси солей окиси желѣза (хлорнаго желѣза $FeCl_3$). На появленіе синяго окрашиванія или осадка по истеченіи извѣстнаго времени не слѣдуетъ обращать вниманія, такъ какъ они, по всей вѣроятности, происходятъ отъ разложенія желѣзистосинистаго водорода кислородомъ воздуха.

7) Не предписывается фармакопеею испытаніе на свободный хлоръ въ соляной кислотѣ. Къ 10 сем. разбавленной (1 : 5) соляной кислоты прибавляютъ нѣсколько капель крахмала съ іодистымъ цинкомъ: не должно происходить фіолетоваго или синяго окрашиванія. Свободный хлоръ выдѣляетъ изъ іодистаго цинка свободный іодъ, дающій съ крахмаломъ синій іодистый крахмалъ. Синее окрашиваніе не должно появляться ни сейчасъ, ни черезъ 2 минуты, если смѣсь осталась въ темномъ мѣстѣ. По истеченіи нѣкотораго времени образуется, подъ вліяніемъ кислорода воздуха, въ каждомъ кисломъ растворѣ іодистаго цинка съ крахмаломъ синій іодистый крахмалъ.

8) Опредѣленіе крѣпости. 3,65 g. соляной кислоты должны насыщать 25 сем. нормальнаго раствора ѣдкаго кали. Въ колбочку, содержащую уже 20—30 сем. воды, отвѣшиваютъ 3,65 g. соляной кислоты, прибавляютъ 3—5 капель раствора фенолфталеина и титруютъ нормальнымъ растворомъ ѣдкаго кали, имѣющемъ температуру 15° C.,

Отпускъ. Соляная кислота, прописана въ микстурахъ, всегда прибавляется послѣдней къ готовой микстурѣ, такъ какъ въ противномъ случаѣ всѣ жидкости, прибавленныя послѣ кислоты, напр. перегнанная вода, сиропы, принимаютъ вкусъ соляной кислоты. — Неразбавленная соляная кислота отпускается исключительно въ стклянкахъ съ притертыми пробками.

Дѣйствіе и примѣненіе. Концентрированная соляная кислота прижигаетъ кожу и слизистыя оболочки, а въ желудкѣ вызываетъ сильное воспаленіе. Какъ противоядіе дается бѣлокъ, молоко, мыльный растворъ. Углекислыя соли слѣдуетъ избѣгать, вслѣдствіе сильнаго образованія газовъ, растягивающихъ до болѣзненности желудокъ. Въ разведенномъ видѣ соляная кислота сокращаетъ ткани и задерживаетъ въ кишечномъ каналѣ процессы броженія и гніенія.

Наружно употребляется соляная кислота крайне рѣдко, и то какъ вяжущее, въ полосканіяхъ и для смазыванія десенъ, при воспаленіяхъ послѣднихъ, иногда для раздражающихъ ножныхъ ваннъ; въ послѣднемъ случаѣ можно употреблять неочищенную кислоту, и то только по предписанію врача. Внутрь употребляется соляная кислота сильно разведенною (0,5 до 0,75 : 200—въ болѣе концентрированномъ видѣ у нѣкоторыхъ вызывается изжога), преимущественно при разстройствахъ пищеваренія, ненормальномъ развитіи газовъ въ желудкѣ, лѣтнихъ поносахъ и при инфекціонныхъ болѣзняхъ (корь, скарлатина, брюшной тифъ), во время которыхъ, какъ извѣстно, выдѣляется очень мало желудочнаго сока, результатомъ чего является дурной вкусъ, отвращеніе къ пищѣ, и иногда даже тошнота. Все это значительно улучшается отъ пріема кислоты, а у дѣтей даже нѣсколько понижается температура. Часто съ успѣхомъ пользуются ею для переведенія щелочной мочи въ кислую. Дурное дѣйствіе кислоты на зубы стараются ослабить составленіемъ микстуръ съ сиропами, слизистыми отварами (Decoctum Althaeae); но, лучше всего, пить кислыя микстуры черезъ стеклянныя трубочки, соломенки и проч.—Хорошую пилюльную массу даетъ Acid. hydrochlorat. Glycerini ää 5 g. Pulv. Tragacanth. 8,5—9 g.; но въ пилюляхъ соляную кислоту не рекомендуютъ, потому что она можетъ вызвать мѣстныя раздраженія слизистой оболочки желудка, и пилюли, не растворившіяся въ желудкѣ, переходятъ въ кишечникъ. Пилюли отпускаются въ стклянкахъ.

Дымящеюся соляною кислотою, Acidum hydrochloratum fumans называется въ торговлѣ соляная кислота уд. в. 1,190, съ 38,5%—содержаніемъ хлористаго водорода. Она употребляется исключительно для органическихъ синтетическихъ работъ, при инвертированіи сахара по способу Clerget'a.

27. Acidum hydrochloratum purum dilutum.

Acidum hydrochloricum s. chlorhydricum dilutum. Чистая разведенная хлористоводородная или соляная кислота. Verdünnte Salzsäure. Acide chlorhydrique dilué. Dilute hydrochloric acid.

Rp. Acidi hydrochlorati puri 25% partem unam ....
Aquae destillatae partes duas .....
Misceantur.

Жидкость прозрачная, безцвѣтная, летучая, уд. вѣса 1,04 съ содержаніемъ 8,2% хлористаго водорода.

Чистая разведенная соляная кислота испытывается такимъ же образомъ, какъ и крѣпкая, № 26.

3,65 g. разведенной кислоты требуютъ, для насыщенія, 8,2 ccm. нормальнаго раствора ѣдкаго кали.

Относительно приготовленія разведенной соляной кислоты можно прибавить къ предписанію фармакопеи слѣдующее: предварительно вымытый штанглазъ наполняется водою, чтобы вытѣснить изъ него хлористоводородный газъ, выполаскивается потомъ еще разъ перегнанною водою и тарируется. Сперва ввѣшаютъ въ него 2 части перегнанной воды, а затѣмъ прибавляютъ 1 часть крѣпкой соляной кислоты и взбалтываютъ. Если поступаютъ на оборотъ, т. е. вливаютъ въ штанглазъ сперва кислоту и потомъ воду, то вслѣдствіе летучести хлористаго водорода послѣдній легко можетъ проникнуть въ содержимое штанглаза съ Aqua destillata, загрязняя послѣднюю и дѣлая ее, такимъ образомъ, негодною для различныхъ другихъ цѣлей.—Если соляная кислота была взята чистая и соотвѣтствующая предписанному уд. вѣсу, то испытаніе препарата дѣлается излишнимъ. Ради контроля опредѣляютъ все таки уд. вѣсъ. Послѣдній долженъ равняться при 15° С. 1,040, что соотвѣтствуетъ 8,2% хлористаго водорода = H Cl. При опредѣленіи крѣпости посредствомъ титрирнаго анализа, руководствуются выше указанными цифрами и способомъ, описаннымъ при крѣпкой кислотѣ, № 26.

Сохраненіе. Такъ какъ разведенная соляная кислота не обладаетъ столь ѣдкими свойствами, какъ крѣпкая кислота, то фармакопея не требуетъ для ея сохраненія никакихъ предосторожностей, предписывая только употребленіе стклянки съ притертою пробкою. Не смотря на это, будетъ умѣстно, снабдить надпись на штанглазѣ для Acidum hydrochloratum purum dilutum знакомъ, напр. крестомъ ✕, указывающимъ на то, что обращеніе съ даннымъ препаратомъ все-таки требуетъ нѣкоторыя предосторожности.

Относительно **дѣйствія** и **примѣненія** имѣетъ значеніе все то, что уже было сказано при крѣпкой соляной кислотѣ. При употребленіи въ рецептурѣ, особенно въ смѣсяхъ для внутренняго употребленія, всегда отпускается Acidum hydrochloratum purum dilutum 8,2% въ случаяхъ, если врачемъ прописана соляная кислота безъ обозначенія крѣпости. Для приготовленія пилюль употребляютъ, если тому не имѣется особыхъ препятствій, всегда крѣпкую, а не разведенную соляную кислоту.

Высшій однократный пріемъ: 16 капель = 1,0 g.
Высшій суточный пріемъ: 1 драхма = 3,75 g.

По „Real-Encyclopädie der ges. Pharmacie I." требуютъ фармакопеи:

	Уд. вѣсъ.	Содержаніе H Cl въ %.
Россійская	1,04	8,2
Бельгійская, Греческая не вѣрно	1,03—1,06	9,1
Греческая вмѣсто	1,045	
Датская, Норвежская, Шведская, Сѣверо-Американская	1,048—1,049	10,0
Голландская	1,05—1,054, въ среднемъ	10,2

Отпускъ. Соляная кислота, прописана въ микстурахъ, всегда прибавляется послѣдней къ готовой микстурѣ, такъ какъ въ противномъ случаѣ всѣ жидкости, прибавленныя послѣ кислоты, напр. перегнанная вода, сиропы, принимаютъ вкусъ соляной кислоты. — Неразбавленная соляная кислота отпускается исключительно въ стклянкахъ съ притертыми пробками.

Дѣйствіе и примѣненіе. Концентрированная соляная кислота прижигаетъ кожу и слизистыя оболочки, а въ желудкѣ вызываетъ сильное воспаленіе. Какъ противоядіе дается бѣлокъ, молоко, мыльный растворъ. Углекислыя соли слѣдуетъ избѣгать, вслѣдствіе сильнаго образованія газовъ, растягивающихъ до болѣзненности желудокъ. Въ разведенномъ видѣ соляная кислота сокращаетъ ткани и задерживаетъ въ кишечномъ каналѣ процессы броженія и гніенія.

Наружно употребляется соляная кислота крайне рѣдко, и то какъ вяжущее, въ полосканіяхъ и для смазыванія десенъ, при воспаленіяхъ послѣднихъ, иногда для раздражающихъ ножныхъ ваннъ; въ послѣднемъ случаѣ можно употреблять неочищенную кислоту, и то только по предписанію врача. Внутрь употребляется соляная кислота сильно разведенною (0,5 до 0,75 : 200—въ болѣе концентрированномъ видѣ у нѣкоторыхъ вызывается изжога), преимущественно при разстройствахъ пищеваренія, ненормальномъ развитіи газовъ въ желудкѣ, лѣтнихъ поносахъ и при инфекціонныхъ болѣзняхъ (корь, скарлатина, брюшной тифъ), во время которыхъ, какъ извѣстно, выдѣляется очень мало желудочнаго сока, результатомъ чего является дурной вкусъ, отвращеніе къ пищѣ, и иногда даже тошнота. Все это значительно улучшается отъ пріема кислоты, а у дѣтей даже нѣсколько понижается температура. Часто съ успѣхомъ пользуются ею для переведенія щелочной мочи въ кислую. Дурное дѣйствіе кислоты на зубы стараются ослабить составленіемъ микстуръ съ сиропами, слизистыми отварами (Decoctum Altthaeae); но, лучше всего, пить кислыя микстуры черезъ стеклянныя трубочки, соломенки и проч.—Хорошую пилюльную массу даетъ Acid. hydrochlorat. Glycerini aa 5 g. Pulv. Tragacanth. 8,5—9 g.; но въ пилюляхъ соляную кислоту не рекомендуютъ, потому что она можетъ вызвать мѣстныя раздраженія слизистой оболочки желудка, и пилюли, не растворившіяся въ желудкѣ, переходятъ въ кишечникъ. Пилюли отпускаются въ стклянкахъ.

Дымящеюся соляною кислотою, Acidum hydrochloratum fumans называется въ торговлѣ соляная кислота уд. в. 1,190, съ 38,5%—содержаніемъ хлористаго водорода. Она употребляется исключительно для органическихъ синтетическихъ работъ, при инвертированіи сахара по способу Clerget'a.

27. Acidum hydrochloratum purum dilutum.

Acidum hydrochloricum s. chlorhydricum dilutum. Чистая разведенная хлористоводородная или соляная кислота. Verdünnte Salzsäure. Acide chlorhydrique dilué. Dilute hydrochloric acid.

Rp. Acidi hydrochlorati puri 25% partem unam 1
Aquae destillatae partes duas 2
Misceantur.

Жидкость прозрачная, безцвѣтная, летучая, уд. вѣса 1,040, съ содержаніемъ 8,2% хлористаго водорода.

Далѣе, ея присутствіе доказано въ желчи, въ крови, въ мочѣ при извѣстныхъ патологическихъ состояніяхъ, напр. при отравленіи фосфоромъ, при атрофіи печени, размягченіи костей и при Trichinosis.

Этилено-молочная кислота до сихъ поръ не найдена въ природѣ *); ее можно приготовить лишь синтетическимъ путемъ. Въ дальнѣйшемъ изложеніи, подъ названіемъ „молочная кислота" подразумѣвается этилидено—или бродильно-молочная кислота.

Химія. Молочныя кислоты происходятъ отъ пропіоновой кислоты такимъ образомъ, что одинъ H-атомъ, находящійся внѣ карбоксиловой группы, замѣщается OH-группою, вслѣдствіе чего онѣ и называются оксипропіоновыми кислотами. — При разсмотрѣніи формулы пропіоновой кислоты видно, что можно ожидать двѣ оксипропіоновыя кислоты, съ различными химическими свойствами, смотря по тому, происходитъ ли замѣщеніе водороднаго атома гидроксиловою группою въ CH_3-группѣ или CH_2-группѣ пропіоновой кислоты. Эти обѣ изомѣрныя кислоты отличаютъ одну отъ другой какъ α-оксипропіоновую кислоту и β-оксипропіоновую кислоту, при чемъ α-кислотою называютъ ту, въ которой OH-группа, находится ближе къ карбоксиловой группѣ β-кислотою ту, въ которой она стоитъ дальше отъ карбоксиловой группы, а именно:

$CH_3—CH_2—COOH$ $CH_3—CH(OH)COOH$ $CH_2.(OH)—CH_2—COOH.$

пропіоновая кислота — α-оксипропіоновая кислота (этилидено-молочная кислота) — β-оксипропіоновая кислота (этилено-молочная кислота).

I. Этилидено-молочная кислота, α-оксипропіоновая кислота, обыкновенная, оптически недѣятельная молочная кислота, Acidum lacticum.

Образованіе: 1. Окисленіемъ сюда принадлежащаго первичнаго спирта, т. е. α-пропиленгликола, азотною кислотою.

$$CH_3—CH(OH)—CH_2OH + 2O = H_2O + CH_3—CH(OH).COOH.$$

α-пропиленгликоль — α-оксипропіоновая кислота.

2. Дѣйствіемъ раствора ѣдкаго кали на α-бромопропіоновую кислоту.

$$CH_3—CH\overset{Br}{\underset{K}{|}}COOH + OH = KBr + CH_3—CH(OH).COOH.$$

α-оксипропіоновая кислота.

3. Дѣйствіемъ азотистой кислоты на α-амидопропіоновую кислоту (α-аланинъ $CH_3—CH(NH_2)COOH$).

$$CH_3—CH\overset{N|H_2|}{\underset{N\ O}{|}}—COOH + OH = N_2 + H_2O + CH_3—CH(OH).COOH.$$

α-оксипропіоновая кислота.

4. Изъ уксуснаго алдегида и синильной кислоты, въ моментѣ выдѣленія, получается нитрилъ молочной кислоты, который, при кипяченіи съ водою, превращается въ молочную кислоту и амміакъ.

$$CH_3—C\overset{H}{\underset{O}{|}} + H—CN = CH_3—C\overset{H}{\underset{CN}{|}}OH$$

уксусный алдегидъ — синильная кислота — нитрилъ молочной кислоты.

*) По другимъ свѣдѣніямъ она встрѣчается вмѣстѣ съ пара-молочною кислотою въ мясной жидкости.

$$CH_3-CH(OH)CN + 2H_2O = NH_3 + CH_3-CH(OH)COOH.$$
нитрилъ молочной кислоты — α-оксипропіоновая кислота.

Не безъ значенія тѣ измѣненія, которымъ подвергается (бродильно-) молочная кислота при нагрѣваніи, при дѣйствіи на нее воду-отнимающихъ средствъ и при окисленіи:

Молочная кислота разлагается при улетучиваніи. При нагрѣваніи до 130—140° 2 частицы молочной кислоты теряютъ 1 частицу воды, образуя дилактиловую кислоту, вязкую массу, трудно раствори-

$$\begin{matrix} CH_3CH(OH)-COOH \\ CH_3CH(OH)-COOH \end{matrix} = H_2O + \begin{matrix} CH_3-CH-COOH \\ \quad\quad >O \\ CH_3-CH-COOH \end{matrix}$$
2 ч. молочной кислоты — дилактиловая кислота.

мую въ водѣ, которая, при нагрѣваніи съ водою, снова превращается въ молочную кислоту.

При нагрѣваніи до 150° 1 частица молочной кислоты теряетъ 1 частицу H_2O, причемъ получается лактидъ (=ангидридъ молочной кислоты), въ видѣ ромбическихъ табличекъ, которыя не растворяются въ водѣ, плавятся при 124,5° и кипятъ при 255°:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH(OH) \\ | \\ COOH \end{matrix} = H_2O = \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH \\ \quad >O \\ C=O \end{matrix}$$
молочная кислота — лактидъ.

Съ крѣпкою сѣрною кислотою молочная кислота смѣшивается на холодѣ безъ разложенія; при подогрѣваніи происходитъ разложеніе, причемъ жидкость темнѣетъ. При нагрѣваніи съ разведенною сѣрною кислотою молочная кислота разлагается на свои составныя части, т. е. на уксусный алдегидъ и муравьиную кислоту:

$$CH_3.CHO|H-COOH = H.COOH + CH_3-CHO.$$
молочная кислота — муравьиная кислота — уксусный алдегидъ.

Такое же разложеніе молочной кислоты производятъ окисляющія вещества. При дѣйствіи раствора марганцовокаліевой соли на молочную кислоту получается отчетливый запахъ уксуснаго алдегида, между тѣмъ какъ выдѣлившаяся муравьиная кислота окисляется въ углекислоту и воду. — При дѣйствіи хромовой кислоты получается запахъ уксусной кислоты, вслѣдствіе того, что образующійся алдегидъ сейчасъ-же превращается въ уксусную кислоту.

II. Мясо-молочная кислота, пара-молочная кислота, оптически дѣятельная молочная кислота, въ химическомъ отношеніи одинакова съ первою. Она даетъ тѣ же реакціи, какъ этилидено-молочная кислота; различающія обѣ кислоты свойства см. ниже.

III. Этилено-молочная кислота, β-оксипропіоновая кислота, гидракриловая кислота. Образованіе: 1. Дѣйствіемъ сырой окиси серебра (гидрата) на β-іодопропіоновую кислоту =

$$\begin{matrix} CH_2J \\ | \\ CH_2AgO \end{matrix} \begin{matrix} -CH_2-COOH \\ H \end{matrix} = AgJ. + CH_2OH-CH_2-COOH.$$
іодистое серебро — β-оксипропіоновая кислота.

2. Кипяченіемъ акриловой кислоты съ избыткомъ натріевой щелочи при поглощеніи воды.

$$CH_2 = CH.COOH + H_2O = CH_2OH - CH_2 - COOH.$$

акриловая кислота — β-оксипропіоновая кислота.

3. Изъ этиленохлоргидрина и ціанистаго калія получается нитрилъ этилено-молочной кислоты:

$$\begin{matrix} CH_2.OH \\ | \\ CH_2.Cl \end{matrix} + KCN = KCl + \begin{matrix} CH_2.OH \\ | \\ CH_2 - CN \end{matrix}$$

этиленохлоргидринъ — ціанистый калій — нитрилъ этиленомолочной кислоты.

который превращается при кипяченіи съ (солянокислою) водою въ этилено-молочную кислоту и амміакъ

$$\begin{matrix} CH_2.OH \\ | \\ CH_2.CN \end{matrix} + 2H_2O = NH_3 + \begin{matrix} CH_2 - OH \\ | \\ CH_2 - COOH \end{matrix}$$

нитрилъ этилено-молочной кислоты. — этилено-молочная кислота.

Этилено-молочная кислота не даетъ при нагрѣваніи ни дилактиловой кислоты, ни лактида, но превращается, выдѣляя воду, въ акриловую кислоту, вслѣдствіе чего ее называютъ гидракриловою кислотою:

$$\begin{matrix} CH_2 \\ | \\ CH \end{matrix}\!\!\begin{matrix} OH \\ | \\ H \end{matrix}\!\!\begin{matrix} | \\ | \\ | \end{matrix}\!\!\begin{matrix} | \\ | \\ COOH \end{matrix} = H_2O + \begin{matrix} CH_2 \\ \| \\ CH - COOH \end{matrix}$$

этилено-молочная кислота — акриловая кислота.

При окисленіи этилено-молочная кислота даетъ щавелевую кислоту и углекислоту.

Отличительные признаки разныхъ молочныхъ кислотъ. a) Этилидено-молочная кислота: кислый сиропъ, растворимый въ водѣ, спиртѣ и эѳирѣ. Оптически недѣятельна. При нагрѣваніи даетъ дилактиловую кислоту и лактидъ; при обработкѣ съ сѣрною кислотою — уксусный алдегидъ и муравьиную кислоту, съ окислителями — уксусный алдегидъ (или уксусную кислоту) и углекислоту (реакція, отличающая ее отъ этилено-молочной кислоты). — Ея цинковая соль $(C_3H_5O_3)_2Zn + 3H_2O$ кристаллизуется съ 3 паями воды въ безцвѣтныхъ, четырехсторонніхъ, ромбическихъ колоннахъ, не измѣняющихся на воздухѣ.

b) Пара-или мясо-молочная кислота: кислый сиропъ, растворимый въ водѣ, спиртѣ и эѳирѣ. Вращаетъ плоскость поляризаціи вправо. Цинковая соль $(C_3H_5O_3)_2Zn + 2H_2O$. кристаллизуется съ 2 паями воды. Въ остальномъ одинакова съ этилидено-молочною кислотою.

c) Этилено-молочная кислота: кислый сиропъ, растворимый въ водѣ, спиртѣ и эѳирѣ. Оптически недѣятельна. Не даетъ при нагрѣваніи ни дилактиловой кислоты, ни лактида, но даетъ акриловую кислоту. Цинковая соль $(C_3H_5O_3)_2Zn + 4H_2O$ кристаллизуется въ блестящихъ призмахъ съ 4 паями H_2O.

Приготовленіе. Приготовляютъ молочную кислоту, подвергая молочному броженію сахаристыя вещества. Для броженія можно взять молочный сахаръ, въ томъ видѣ какъ онъ имѣется въ сы-

воротк$; но дешевле будетъ употреблять виноградный или тростниковый сахаръ; послѣдній слѣдуетъ передъ началомъ броженія превратить (прибавленіемъ виннокаменной кислоты) въ инвертированный сахаръ.

Условіемъ для удачнаго хода молочнаго броженія предполагается присутствіе достаточнаго количества бѣлковыхъ веществъ, черезъ прибавленіе молока. Потомъ, слѣдуетъ держать температуру броженія между 25 и 35° С., потому что при температурѣ ниже 25° образуются значительныя количества спирта, уксусной кислоты и пропіоновой кислоты, а выше 35° С. начинается масляное броженіе. Замѣчательно то обстоятельство, что во время молочнаго броженія при употребленіи тростниковаго сахара всегда образуется болѣе или менѣе значительное количество маннита. Для правильнаго исхода молочнаго броженія, наконецъ, требуется возможно частая нейтрализація образующейся во время броженія молочной кислоты, потому что при содержаніи уже 0,8% свободной молочной кислоты прекращается молочное броженіе, вмѣсто котораго является масляное. Вслѣдствіе этого требуется, чтобы количество свободной молочной кислоты въ жидкости, подвергнутой броженію, не доходило до упомянутыхъ 0,8%. Это достигается прибавленіемъ основаній, которыя превращаютъ образующуюся кислоту въ соль. А именно, прибавляютъ уже въ самомъ началѣ и сразу достаточное на все время количество нерастворимыхъ въ водѣ основаній, напр. окиси цинка, углекальціевой соли, или нейтрализуютъ, въ опредѣленныхъ промежуткахъ времени (1—2 раза въ день), вновь образующуюся молочную кислоту, растворимыми въ водѣ основными веществами, напр. угленатріевою или двууглекислымъ натріемъ. Не слишкомъ большое количество щелочей въ жидкости не имѣетъ вреднаго вліянія на ходъ броженія.

Этихъ предварительныхъ замѣчаній будетъ достаточно для объясненія механическаго процесса различныхъ способовъ, предложенныхъ для приготовленія молочной кислоты. Броженію подвергается во всякомъ случаѣ сахаръ, а именно: молочный или виноградный сахаръ, а также и инвертированный тростниковый сахаръ. Необходимыя для молочнаго броженія бѣлковыя вещества доставляются прибавленіемъ (кислаго) молока. Въ послѣднемъ находится уже ферментъ молочнаго броженія, который, кромѣ того, можно доставить прибавленіемъ гнилого сыра.

Для нейтрализаціи образующейся молочной кислоты употребляютъ угленатріевую или двууглекислую соль и получаютъ какъ конечный продуктъ, молочнонатріевую соль. Ее превращаютъ нужнымъ количествомъ хлористаго цинка въ молочноцинковую соль и хлористый натрій и разлагаютъ полученную молочноцинковую соль сѣроводородомъ.

Для нейтрализаціи же употребляютъ углекальціевую соль (мѣлъ), разлагаютъ образующуюся молочнокальціевую соль сѣрною кислотою, превращаютъ освободившуюся молочную кислоту въ цинковое соединеніе, прибавленіемъ къ ней окиси цинка, и разлагаютъ полученную молочноцинковую соль также сѣроводородомъ.

Еще, нейтрализуютъ непосредственно окисью цинка и получаютъ прямо молочноцинковую соль, которую перерабатываютъ вышеуказаннымъ способомъ. Какъ видно, главная задача состоитъ въ полученіи легко очищаемой посредствомъ кристаллизаціи молочноцинковой соли. Изъ слѣдующихъ прописей № I, даетъ довольно легко молочную кислоту, соотвѣтствующую требованію фармакопеи, № II — болѣе сложна.

I. Растворяютъ 3 kg. сахара (Saccharum album) и 15 g. винной кислоты въ 17 литрахъ теплой воды и оставляютъ растворъ въ покоѣ на нѣкоторое время, чтобы сахаръ могъ инвертироваться, т. е. превратиться въ смѣсь декстроза и левулоза. Потомъ прибавляютъ 100 g. стараго сыра и 1200 g. продажной окиси цинка (цинковыхъ бѣлилъ), размѣшанныхъ въ 4 литрахъ кислаго молока, и оставляютъ смѣсь при 25—35° C. въ продолженіе 8—10 дней при частомъ помѣшиваніи. Броженіе считается оконченнымъ, когда, въ началѣ жидкая, масса превратилась въ густую кашицу, состоящую изъ кристалловъ молочноцинковой соли съ нѣкоторою примѣсью маннита. Масса превращается опять въ растворъ, нагрѣваніемъ или кипяченіемъ, фильтруется и фильтратъ выпаривается для кристаллизаціи. Полученные кристаллы очищаются вторичною кристаллизаціею, потомъ растворяются въ водѣ и водный растворъ насыщается промытымъ сѣроводороднымъ газомъ:

$$\begin{matrix} CH_3 . CH(OH) COO \\ CH_3 . CH(OH) COO \end{matrix} > Zn + \begin{matrix} S \\ H \end{matrix} \begin{matrix} \\ H \end{matrix} = ZnS + 2\,CH_3 . CH(OH) COOH.$$

молочноцинковая соль — сѣроводородъ — сѣрнистый цинкъ — молочная кислота.

Въ осадкѣ получается бѣлый сѣрнистый цинкъ, молочная кислота освобождается изъ своего соединенія съ цинкомъ и имѣется теперь въ водномъ растворѣ. Жидкости даютъ отстоять, отфильтровываютъ отъ сѣрнистаго цинка и выпариваютъ водный растворъ молочной кислоты до консистенціи жидкаго сиропа. Но такъ какъ послѣдній обыкновенно содержитъ еще немного маннита и молочноцинковой соли, то по охлажденіи, его растворяютъ въ эоирѣ, причемъ маннитъ и молочноцинковая соль остаются нерастворенными. Эоиръ отгоняется и, свободная отъ эоира молочная кислота выпаривается до уд. вѣса 1,24 и послѣ охлажденія разбавляется до требуемаго уд. вѣса 1,21—1,22 (Lautemann).

II. Заквашиваютъ $1^1/_2$ литра снятого молока и густую массу кладутъ на жидкое полотно; послѣ стеченія жидкости смѣшиваютъ оставшуюся на полотнѣ сырную массу съ 3 литрами перегнанной воды и кладутъ снова на полотно. Въ соединенныхъ мутныхъ жидкостяхъ растворяютъ при слабомъ нагрѣваніи 200 g. толченаго молочнаго сахара и по прибавленіи 100 g. двууглекислонатріевой соли въ крупныхъ кускахъ, оставляютъ смѣсь въ незакрытомъ глиняномъ или стекляномъ сосудѣ при температурѣ отъ 25 и 35°. Черезъ сутки жидкость помѣшиваютъ и испытываютъ лакмусовою бумагою на свободную кислоту. Послѣднее испытаніе производится обязательно каждый день, утромъ и вечеромъ. Если послѣ смѣшенія жидкость показываетъ кислую реакцію, то каждый разъ прибавляютъ по 50 g. двууглекислонатріевой соли въ кускахъ. Если по истеченіи сутокъ послѣ прибавленія двууглекислонатріевой соли болѣе не появится кислой реакціи, то превращеніе сахара въ молочную кислоту можно считать оконченнымъ. Въ массу затѣмъ прибавляютъ столько соляной кислоты, чтобы получилась явно кислая реакція (около 30 g.), потомъ нагрѣваютъ въ мѣдномъ котлѣ до кипѣнія, процѣживаютъ тотчасъ же горячую жидкость и полотно споласкиваютъ небольшимъ количествомъ кипяченой воды. Жидкость выпариваютъ въ водяной банѣ до консистенціи жидкаго сиропа и взбалтываютъ остывшій остатокъ въ стклянкѣ съ 6-кратнымъ количествомъ 90% спирта. Послѣ отстаиванія спускаютъ помощью сифона спиртный слой и взбалтываютъ остатокъ снова съ такимъ же количествомъ, но только разведеннаго 70% спирта и даютъ снова осадиться. Соединенные спиртные растворы фильтруютъ, опредѣляютъ ихъ вѣсъ, и выпариваютъ 20 g. до суха въ водяной банѣ. Хорошо просушенный остатокъ и есть молочнонатріевая соль, которую взвѣшиваютъ еще неостывшею, чтобы изъ ея вѣса опредѣлить количество молочнонатріевой соли во всемъ растворѣ. На каждые 100 ч. молочнонатріевой соли растворяютъ 38 ч. чистой окиси цинка приблизительно въ 135 ч. чистой 25% соляной кислоты, фильтруютъ сквозь стеклянный порошокъ и выпариваютъ растворъ хлористаго цинка до половины его объема, чтобы потомъ прибавить къ выше упомянутому спиртному раствору молочнонатріевой соли.—Молочнонатріевая соль и хлористый цинкъ перемѣщаются на молочноцинковую соль и хлористый натрій. Если теперь оставить смѣсь въ покоѣ, въ теченіе нѣсколькихъ дней, то молочноцинковая соль вполнѣ осаждается. Она собирается на полотнѣ; жидкости даютъ стекать и соль промывается небольшимъ количествомъ спирта, послѣ чего помѣщается опять въ стклянку, здѣсь обливается 4-кратнымъ объемомъ разведеннаго спирта (уд. в. 0,89) и послѣ 12 часоваго настаиванія, при частомъ взбалтываніи, снова собирается на чистомъ полотнѣ, промывается спиртомъ и, наконецъ, выжимается. Освобожденная такимъ образомъ, до незначительныхъ остатковъ, отъ хлористаго натрія, хлористаго цинка и маннита, молочноцинковая соль теперь очищается посредствомъ кристаллизаціи, для чего ее растворяютъ въ 8

частяхъ кипящей, перегнанной воды, горячій растворъ фильтруютъ и оставляютъ для кристаллизаціи. Маточный разсолъ выпариваютъ до $^1/_3$ объема и даютъ кристаллизоваться. Послѣдній маточный разсолъ выливается. Послѣ обмыванія разведеннымъ спиртомъ кристаллической молочноцинковой соли, послѣднюю растворяютъ въ 40—50 ч. горячей перегнанной воды; въ теплый растворъ пропускаютъ сѣроводородъ до насыщенія. Отфильтрованная отъ сѣрнистаго цинка жидкость выпаривается въ фарфоровой чашкѣ въ водяной банѣ до тѣхъ поръ, пока еще поднимаются водяные пары. Сиропообразный остатокъ и есть молочная кислота, обыкновенно безцвѣтная и свободная отъ хлористаго цинка и хлористаго натрія, если промываніе молочноцинковой соли было произведено съ описанною тщательностью. Если кислота имѣетъ желтый цвѣтъ, то ее растворяютъ въ 2 ч. холоднаго спирта и дигерируютъ съ очищеннымъ костянымъ углемъ, свободнымъ отъ извести и т. д. Эта пропись мало отличается отъ той, которую сообщилъ уже Duflos. Хотя она и требуетъ довольно сложной операціи, но за то имѣетъ то преимущество, что даетъ чистую молочную кислоту.

III. По Bensch'y растворяютъ 3 kg. сахара и 15 g. винной кислоты въ 13 литрахъ горячей воды. Черезъ нѣсколько дней прибавляютъ 100 g. стараго сыра и 1500 g. чистаго мѣла, распущенныхъ въ 1 литрѣ снятого кислаго молока и смѣсь оставляютъ при 25—35° C. при частомъ помѣшиваніи. Черезъ 8—10 сутокъ жидкость превратилась въ кашицу изъ молочнокальціевой соли, которую растворяютъ нагрѣваніемъ съ 10 литрами воды, процѣживаютъ, выпариваютъ жидкость до густоты сиропа и даютъ кристаллизоваться. Выдѣлившаяся молочно-кальціевая соль очищается вторичною кристаллизаціею, потомъ разлагается сѣрною кислотою въ водномъ растворѣ (на 100 ч. молочнокальціевой соли = 33 ч. сѣрной кислоты). Слитая съ выдѣлившагося гипса молочная кислота насыщается окисью цинка, полученная молочноцинковая соль выпаривается до кристаллизаціи и обрабатывается далѣе какъ № I. Эта пропись измѣнена Lautemann'омъ на № I.

IV. По Kiliani молочную кислоту можно получить простымъ расщепленіемъ тростниковаго сахара: 500 g. тростниковаго сахара, 250 g. воды и 10 ccm сѣрной кислоты (приготовленной изъ 3 ч. Acid. sulfuric. и 4 ч. воды) нагрѣваются въ продолженіи 3 часовъ до 50°, послѣ чего сахаръ оказывается инвертированнымъ. По охлажденіи прибавляютъ 400 ccm. натріеваго щелока (1+1), отдѣльными порціями по 50 ccm. и нагрѣваютъ до 60—70° до тѣхъ поръ, пока жидкость болѣе не возстановитъ Фелинговъ растворъ. По охлажденіи прибавляютъ выше упомянутую сѣрную кислоту до кислой реакціи, даютъ на холодѣ выкристаллизоваться Глауберовой соли и прибавляютъ соотвѣтствующее количество спирта. По охлажденіи фильтратъ нагрѣваютъ и нейтрализуютъ углецинковою солью, фильтруютъ горячую жидкость и смѣшиваютъ съ другой половиной. Послѣ отстаиванія въ теченіе 35 часовъ собираютъ выдѣлившуюся молочноцинковую соль и обрабатываютъ по способу № I.

Молочное броженіе. Молочное броженіе является какъ физіологическій процессъ, подробности котораго гораздо менѣе изучены, чѣмъ при процессѣ спиртнаго броженія. Молочному броженію могутъ быть подвергнуты: молочный сахаръ, виноградный сахаръ, тростниковый сахаръ, маннитъ, сорбитъ, инозитъ. Молочный сахаръ, а также и тростниковый, подвергаются предварительному превращенію въ глюкозу. Непосредственно наблюдается молочное броженіе при прокисаніи молока; появленіе молочной кислоты представляетъ важный моментъ при приготовленіи хлѣба, при прокисаніи сточной воды на крахмальныхъ заводахъ и т. д. Самая подходящая и способствующая броженію температура находится между 25—35° C., необходимо кромѣ того, какъ уже сказано, чтобы образующуюся молочную кислоту возможно чаще насыщали щелочью. См. приготовленіе. Ходъ молочнаго броженія выражается слѣдующею простѣйшею формулою:

$$\underset{\text{глюкоза}}{C_6H_{12}O_6} = \underset{\text{молочная кислота.}}{2\,C_3H_6O_3}.$$

т. е. 1 частица сахара (глюкоза) распадается ровно на 2 частицы молочной кислоты. По этой формулѣ предполагается, что не образу-

углекислоты, появленіе которой при всякомъ броженіи служитъ признакомъ того, что бродящее вещество подвергается существенному измѣненію. Признавая упомянутую формулу дѣйствительнымъ выраженіемъ процесса, является вопросъ, слѣдуетъ ли образованіе молочной кислоты въ такомъ случаѣ вообще назвать „броженіемъ", при которомъ всегда предполагается видимое выдѣленіе газовъ. Но въ дѣйствительности молочное броженіе происходитъ не такъ просто, какъ показываетъ приведенная формула. При обыкновенномъ молочномъ броженіи всегда замѣчается выдѣленіе углекислоты, образованіе которой не предусмотрѣно въ приведенной формулѣ. Разумѣется, что при такихъ условіяхъ можно возражать, что выдѣленіе углекислоты является вслѣдствіе побочнаго броженія, не имѣющаго ничего общаго съ молочнымъ. Но Нuерре наблюдалъ, что углекислота выдѣляется всегда, даже въ такомъ случаѣ, если растворы сахара подвергаются вліянію чистыхъ культуръ молочнаго фермента, и этимъ доставилъ довольно вѣское доказательство, что въ молочномъ броженіи мы имѣемъ дѣло съ достаточно сложными, до сихъ поръ не выясненными явленіями. Это подтверждается еще и тѣмъ, что рядомъ съ молочною кислотою получаются еще другіе продукты броженія: алкоголь, масляная кислота, маннитъ, камедь, хотя и про нихъ имѣетъ много вѣроятности предположеніе, что всѣ они отчасти образуются организмами, не имѣющими никакого отношенія къ молочному броженію.

Если бродящую жидкость, содержащую свободную молочную кислоту или ея соли (напр. молочнокальціевую соль) предоставляютъ самой себѣ, на продолжительное время, то она превращается въ масляную кислоту, причемъ выдѣляются углекислота и водородъ:

$$\underset{\text{молочная кислота}}{2\,C_3H_6O_3} = \underset{\text{масляная кислота}}{C_4H_8O_2} + \underset{\text{углекислота}}{2\,CO_2} + \underset{\text{водородъ.}}{2\,H_2}$$

Появленіе водорода указываетъ на то, что маннитъ—$C_6H_8(OH)_6$, образующійся всегда какъ побочный продуктъ, происходитъ при возстановленіи глюкозы:

$$\underset{\text{глюкоза}}{C_6H_6(OH)_6} + 2\,H = \underset{\text{маннитъ.}}{C_6H_8(OH)_6}$$

Согласно господствующимъ теперь воззрѣніямъ въ наукѣ, молочное броженіе происходитъ отъ микроорганизмовъ. Но способность превращать углеводы въ молочную кислоту, по всей вѣроятности, не принадлежитъ одному виду бактерій, а скорѣе значительному числу ихъ. Извѣстна способность всѣхъ гноевыхъ грибковъ, производить молочную кислоту; особенно этимъ свойствомъ владѣютъ стафилококки, далѣе Bacillus oxytocus perniciosus, Bacterium coli commune и Bacterium lactis aërogenes, Bac. prodigiosus. Но все-таки, и не безъ основанія, называютъ особый микроорганизмъ бациллomъ молочнаго броженія (собственно) Bacillus acidi lactici, потому что его считаютъ причиною свертыванія коровьяго молока, т. е. того рода молочнаго броженія, которое чаще всего наблюдается.

Bacillus acidi lactici образуетъ короткія, толстыя клѣтки, имѣющія, по крайней мѣрѣ, на $^1/_2$ болѣе ширины чѣмъ длины, и висящія большею частію по 2, иногда по 4, вмѣстѣ. Они не способны къ самосостоятельному движенію, но производятъ споры и принадлежатъ къ аэробамъ, т. е. нуждаются въ кислородѣ для своего развитія. Самая подходящая

температура для ихъ развитія, находится между 35 и 42°; при 42,5° броженіе прекращается. Кромѣ этого бацилла, какъ уже было сказано, извѣстно еще большое число другихъ кокковъ и бациллъ, способныхъ производить молочное броженіе, но упомянутый B. acidi lactici изъ нихъ самый важный и, относительно, самый извѣстный. Изъ кислаго молока напр., Marpmann изолировалъ 4 микроорганизма, способныхъ произвести молочное броженіе.

Рис. 25. (a) Bacillus acidi lactici. (b) Bacillus butyricus. (c) Споры въ началѣ развитія. (d) Веретенообразный и головастикообразный видъ Bacillus butyricus. Лин. увеличеніе въ 1020 разъ.

Рис. 26. Oidium lactis при лин. увеличеніи въ 200 разъ.

Нѣсколько лѣтъ тому назадъ считали причиною молочнаго броженія такъ наз. молочныя дрожжи „Oidium lactis Fresenius", нитчатый грибокъ, принадлежащій къ плѣсневымъ грибкамъ. Хотя онъ встрѣчается почти во всякомъ молокѣ, но все таки не доказано его вліяніе на молочное броженіе (рис. 26).

Равнымъ же образомъ, причиною маслянаго броженія считаютъ нѣсколько видовъ бактерій, изъ которыхъ описанный Праzмовскимъ Bacillus butyricus, Clostrydium butyricum болѣе всѣхъ извѣстенъ. Онъ образуетъ палочки 3 — 10 μ длины, около 1 μ ширины, соединенныя часто въ цѣпи или нити безъ видимаго расчлененія; болѣе короткія палочки вздуваются и принимаютъ веретенообразный видъ, иногда и головастикообразный. Палочки образуютъ споры, развивающіеся въ новыя палочки. Есть основаніе предполагать, что этотъ (впрочемъ анэробный, т. е. способный существовать безъ свободнаго кислорода воздуха) Bacillus butyricus идентиченъ съ Bacillus subtilis Pasteur'a и съ Bacillus amylobacter, обладающій не мало важною способностью, производить броженіе клѣтчатки и крахмала (см. рис. 25).

Пара-молочная кислота (мясо-молочная кислота) согласно Nencki и Sieber'y является продуктомъ обмѣна веществъ особаго микроорганизма, Micrococcus acidi paralactici, котораго выше упомянутые изслѣдователи изолировали изъ ящурныхъ язвъ у животныхъ.

Свойства молочной кислоты фармакопеи. Такъ какъ молочная кислота не можетъ быть приготовлена въ безводномъ состояніи, чтобы она не разложилась, (превращеніе въ дилактиловую кислоту или лактидъ, см. химію), то въ фармакопею помѣщена водная молочная кислота, содержащая при предписанномъ уд. вѣса 1,21—1,22, круглымъ числомъ, 75% молочной кислоты $C_3H_6O_3$.

Молочная кислота фармакопеи представляется въ видѣ сиропообразной, прозрачной, почти безцвѣтной или желтоватой жидкости, уд. вѣса 1,21—1,22, безъ запаха, чисто кислаго вкуса. Растворяется она во всѣхъ пропорціяхъ въ водѣ, спиртѣ и эѳирѣ; не растворяется въ нефтяномъ эѳирѣ, бензинѣ, хлороформѣ и сѣроуглеродѣ. Молочная кислота не замерзаетъ даже при — 24°. При осторожномъ накаливаніи на платиновой пластинкѣ выдѣляется сперва вода, а затѣмъ появляются кислые пары. При болѣе сильномъ накаливаніи молочная кислота воспламеняется, горитъ не свѣтящимся пламенемъ, въ видѣ спирта, оставляя незначительный углевидный остатокъ, который наконецъ совершенно сгараетъ и исчезаетъ.

Въ химическомъ отношеніи молочная кислота представляетъ собою кислоту съ одною группою карбоксила — COOH, слѣдовательно одноосновную. Ея частичный вѣсъ = 90, представляющій въ этомъ случаѣ также и эквивалентный вѣсъ; 1 ccm. нормальнаго раствора ѣдкаго кали насыщаетъ 0,09 g. молочной кислоты. Соли молочной кислоты соотвѣтствуютъ, въ общемъ, формулѣ $CH_3 . CH(OH) COO M$, гдѣ M представляетъ одноэквивалентный атомъ металла. Онѣ всѣ растворяются въ водѣ; нѣкоторыя такъ легко, что полученіе ихъ въ твердомъ видѣ, какъ напр. молочнонатріевой соли, является довольно затруднительнымъ. Фармацевтическое значеніе имѣютъ изъ нихъ слѣдующія:

Молочнонатріевая соль. Natrium lacticum, $CH_3 . CH(OH) COO Na$ аморфная, очень легко растворимая въ водѣ и спиртѣ, нерастворимая въ эѳирѣ.

Молочнокаліевая соль, Kalium lacticum, $CH_3 . CH(OH) COOK$ аморфная, очень легко растворимая въ водѣ и спиртѣ и нерастворимая въ эѳирѣ.

Молочноамміачная соль, Ammonium lacticum, $CH_3.CH(OH)COO.NH_4$ какъ предъидущія.

Молочнокальціевая соль, Calcium lacticum, $[CH_3 . CO(OH) . COO]_2 Ca + 5 H_2O$, тонкія иголки, растворимыя въ 10 ч. воды.

Молочномагніевая соль, Magnesium lacticum, $[CH_3 . CO(OH) . COO]_2 Mg + 3 H_2O$, призматическіе кристаллы, растворимые въ 28 ч. холодной воды.

Молочноцинковая соль, Zincum lacticum, $[CH_3 . CO(OH) . COO]_2 Zn + 3 H_2O$, четырехгранные ромбическіе столбики, растворимые въ 60 ч. холодной воды, трудно растворимые въ спиртѣ. Лучше всѣхъ кристаллизующаяся и вслѣдствіе этого самая характерная соль молочной кислоты.

Молочножелѣзистая соль, Ferrum lacticum, $[CH_3 . CO(OH) COO]_2 Fe + 3 H_2O$, зеленовато-бѣлые игольчатые кристаллы, растворимые въ 40 ч. холодной воды, трудно растворимые въ спиртѣ. См. статью Ferrum lacticum.

Такъ какъ молочная кислота не образуетъ нерастворимыхъ солей, а также не даетъ цвѣтныхъ соединеній, то она принадлежитъ къ кислотамъ, небогатымъ отличительными реакціями. Для ея опредѣленія служатся сиропообразная консистенція и появленіе запаха алдегида при нагрѣваніи съ растворомъ марганцовокаліевой соли и, наконецъ, свойства ея цинковой соли. Ниже приведенная реакція, считаемая иногда характерною для молочной кислоты:

„при смѣшиваніи 10 ccm. 4%-раствора карболовой кислоты съ 20 ccm. воды и нѣсколькими каплями хлорнаго желѣза,

получается сине-фіолетовое окрашиваніе, переходящее въ желтое, при присутствіи незначительныхъ примѣсей молочной кислоты" не имѣетъ особаго значенія, такъ какъ многочисленныя другія кислоты производятъ подобную же перемѣну въ цвѣтѣ.

Испытаніе. Для опредѣленія тождества фармакопея приводитъ сиропообразный видъ, уд. в. 1,21—1,22 и появленіе запаха алдегида при нагрѣваніи съ марганцовокаліевою солью.

Для производства послѣдней реакціи смѣшиваютъ въ пробирной трубочкѣ 3—5 ccm. молочной кислоты съ приблизительно двойнымъ объемомъ раствора марганцовокаліевой соли и нагрѣваютъ осторожно надъ открытымъ огнемъ. Черезъ короткое время появляется запахъ алдегида. См. химію, стр. 116.

Испытаніе чистоты препарата простирается на опредѣленіе отсутствія пахучихъ или красящихъ примѣсей, сахара, сѣрной кислоты, соляной кислоты, соединеній кальція, металловъ, винной кислоты, лимонной кислоты, глицерина и производится слѣдующимъ образомъ.

1) Молочная кислота должна быть прозрачная, безцвѣтная или (въ болѣе толстыхъ слояхъ) желтоватая, далѣе (въ сильно разбавленномъ видѣ), чисто кислаго вкуса и безъ запаха. Значеніе имѣютъ оба послѣднихъ требованія: „чисто кислаго вкуса и безъ запаха". При присутствіи масляной кислоты вкусъ не будетъ чисто кислый и масляная или уксусная кислоты придаютъ молочной кислотѣ запахъ прогорьклаго сала. Усиливается испытаніе еще тѣмъ требованіемъ, что даже при осторожномъ нагрѣваніи молочной кислоты не должно ощущаться запаха упомянутыхъ кислотъ. Помѣщаютъ 3—4 ccm. молочной кислоты въ стаканчикъ, нагрѣваютъ въ водяной банѣ до 50—60° и слѣдятъ за появленіемъ запаха во время нагрѣванія.—Далѣе, она должна сгарать, не оставляя огнепостояннаго остатка (неорганическія примѣси, напр. натріевыя, кальціевыя, цинковыя соединенія).

2) Выполаскиваютъ сухую реактивную трубочку сѣрною кислотою, вливаютъ около 5 g. (3 ccm.) безцвѣтной, чистой сѣрной кислоты и на послѣднюю осторожно, помощью пипетки,—3 ccm. молочной кислоты, такъ, чтобы образовались 2 слоя. По истеченіи 15 минутъ сѣрная кислота не должна окраситься въ бурый цвѣтъ, что указывало бы на подмѣсь сахара. Необходимо опытъ произвести при обыкновенной температурѣ, такъ какъ при нагрѣваніи даже чистая молочная кислота окрашиваетъ сѣрную кислоту въ бурый цвѣтъ (см. стр. 116).

3) Разбавленная (1 : 10) водою молочная кислота должна имѣть къ ниже упомянутымъ реактивамъ слѣдующее отношеніе, причемъ для каждаго опыта берутъ по 10 ccm. разведенной, въ выше означенной пропорціи, кислоты.

a) Она не должна измѣняться отъ прибавленія азотнобаріевой соли, бѣлая муть указываетъ на присутствіе сѣрной кислоты, оставшейся въ препаратѣ послѣ приготовленія.

b) Она не должна подвергаться измѣненію послѣ прибавленія азотносеребряной соли, бѣлая муть указываетъ на соляную кислоту, также могущей оставаться послѣ приготовленія.

c) Она не должна и измѣниться отъ щавелевоамміачной соли, причемъ муть указываетъ на присутствіе солей каль[illegible]

Впрочемъ, здѣсь надо слѣдить за появленіемъ реакціи въ продолженіе минутъ 10, такъ какъ слѣды кальціевыхъ солей не производятъ сейчасъ же мути въ кислой жидкости.

d) Сейчасъ же происходящій осадокъ по прибавленіи сѣроводородной воды, указываетъ на присутствіе металловъ, а именно: черный осадокъ—мѣди или свинца, бѣлый осадокъ—цинка.

e) Наконецъ, она не должна измѣняться послѣ прибавленія известковой воды ни при обыкновенной температурѣ, ни при кипяченіи. Происходящая на холодѣ муть указываетъ на щавелевую или винную кислоты, муть, полученная при кипяченіи—на лимонную кислоту.

4) Къ 2 ccm. эѳира прибавляютъ, по каплямъ, 1 ccm. молочной кислоты, при чемъ не должно происходить мути. Это испытаніе опредѣляетъ, во первыхъ, присутствіе маннита, происходящаго при броженіи рядомъ съ молочною кислотою и нерастворимаго въ эѳирѣ, между тѣмъ, какъ молочная кислота смѣшивается съ эѳиромъ во всякой пропорціи. Одновременно съ маннитомъ замѣчается и присутствіе (также нерастворимаго въ эѳирѣ) сахара и подмѣшаннаго глицерина, тѣмъ, что смѣсь получается не прозрачною, а мутною, въ видѣ эмульсіи, причемъ со временемъ выдѣляется осадокъ (изъ маннита или сахара).

На глицеринъ можно испытать, выпаривая молочную кислоту до суха съ избыткомъ окиси цинка, и извлекая безводнымъ спиртомъ сухой остатокъ, состоящій изъ молочноцинковой соли + окиси цинка. Послѣ испаренія спирта глицеринъ остается въ видѣ сладкаго сиропа.

Сохраненіе. Такъ какъ молочная кислота не принадлежитъ къ ѣдкимъ кислотамъ, то ее можно сохранять и въ стклянкахъ съ простыми пробками. Тѣмъ не менѣе предпочитаютъ притертыя пробки, потому что молочная кислота можетъ извлекать изъ пробки органическія вещества и окрашиваться сама или давать небезцвѣтную смѣсь съ сѣрною кислотою. Вслѣдствіе своей склонности поглощать изъ воздуха воду и амміакъ, она сохраняется въ плотно закупоренной стклянкѣ. Не слѣдуетъ забывать, что молочная кислота гигроскопична.

Дѣйствіе и примѣненіе. Молочная кислота обладаетъ свойствами кислотъ вообще, т. е. въ концентрированномъ видѣ она прижигаетъ, хотя слегка, слизистыя оболочки. Вслѣдствіе этого ее употребляютъ наружно какъ прижигающее и въ видѣ ингаляціи при различныхъ болѣзняхъ носо-глоточной полости, также и для растворенія дифтеритныхъ пленокъ. Иногда ее примѣняютъ для удаленія винного камня съ зубовъ. Внутрь, въ сильно разведенномъ видѣ (1 : 100 до 150) молочная кислота считается средствомъ, способствующимъ пищеваренію; сама же по себѣ прописывается очень рѣдко, чаще назначается въ видѣ сыворотки или простокваши. Впрочемъ, молочная кислота принадлежитъ къ тѣмъ органическимъ кислотамъ, которыя очень долго и въ большихъ дозахъ переносятся хорошо. Въ организмѣ молочная кислота окисляется въ углекислоту; вслѣдствіе этого молочнокислыя щелочи придаютъ крови щелочную реакцію. Въ недавнемъ прошломъ предлагали большія дозы молочной кислоты, собственно ея соли, какъ снотворное, но это не оправдалось на практикѣ, хотя само предложеніе было основано на томъ фактѣ, что мышцы во время своей дѣятельности вырабатываютъ молочную кислоту. Въ общемъ внутреннее примѣненіе средства значительно уступаетъ наружному, если при томъ не считать пользованіе молочной кислотою во вкусовыхъ и пищевыхъ продуктахъ (огурцахъ, кислыхъ щахъ, простокваши и пр.).

получается сине-фіолетовое окрашиваніе, переходящее въ желтое, при присутствіи незначительныхъ примѣсей молочной кислоты" не имѣетъ особаго значенія, такъ какъ многочисленныя другія кислоты производятъ подобную же перемѣну въ цвѣтѣ.

Испытаніе. Для опредѣленія тождества фармакопея приводитъ сиропообразный видъ, уд. в. 1,21—1,22 и появленіе запаха алдегида при нагрѣваніи съ марганцовокаліевою солью.

Для производства послѣдней реакціи смѣшиваютъ въ пробирной трубочкѣ 3—5 ccm. молочной кислоты съ приблизительно двойнымъ объемомъ раствора марганцовокаліевой соли и нагрѣваютъ осторожно надъ открытымъ огнемъ. Черезъ короткое время появляется запахъ алдегида. См. химію, стр. 116.

Испытаніе чистоты препарата простирается на опредѣленіе отсутствія пахучихъ или красящихъ примѣсей, сахара, сѣрной кислоты, соляной кислоты, соединеній кальція, металловъ, винной кислоты, лимонной кислоты, глицерина и производится слѣдующимъ образомъ.

1) Молочная кислота должна быть прозрачная, безцвѣтная или (въ болѣе толстыхъ слояхъ) желтоватая, далѣе (въ сильно разбавленномъ видѣ), чисто кислаго вкуса и безъ запаха. Значеніе имѣютъ оба послѣднихъ требованія: „чисто кислаго вкуса и безъ запаха". При присутствіи масляной кислоты вкусъ не будетъ чисто кислый и масляная или уксусная кислоты придаютъ молочной кислотѣ запахъ прогорьклаго сала. Усиливается испытаніе еще тѣмъ требованіемъ, что даже при осторожномъ нагрѣваніи молочной кислоты не должно ощущаться запаха упомянутыхъ кислотъ. Помѣщаютъ 3—4 ccm. молочной кислоты въ стаканчикъ, нагрѣваютъ въ водяной банѣ до 50—60° и слѣдятъ за появленіемъ запаха во время нагрѣванія.—Далѣе, она должна сгарать, не оставляя огнепостояннаго остатка (неорганическія примѣси, напр. натріевыя, кальціевыя, цинковыя соединенія).

2) Выполаскиваютъ сухую реактивную трубочку сѣрною кислотою, вливаютъ около 5 g. (3 ccm.) безцвѣтной, чистой сѣрной кислоты и на послѣднюю осторожно, помощью пипетки,—3 ccm. молочной кислоты, такъ, чтобы образовались 2 слоя. По истеченіи 15 минутъ сѣрная кислота не должна окраситься въ бурый цвѣтъ, что указывало бы на подмѣсь сахара. Необходимо опытъ произвести при обыкновенной температурѣ, такъ какъ при нагрѣваніи даже чистая молочная кислота окрашиваетъ сѣрную кислоту въ бурый цвѣтъ (см. стр. 116).

3) Разбавленная (1 : 10) водою молочная кислота должна имѣть къ ниже упомянутымъ реактивамъ слѣдующее отношеніе, причемъ для каждаго опыта берутъ по 10 ccm. разведенной, въ выше означенной пропорціи, кислоты.

a) Она не должна измѣняться отъ прибавленія азотнобаріевой соли, бѣлая муть указываетъ на присутствіе сѣрной кислоты, оставшейся въ препаратѣ послѣ приготовленія.

b) Она не должна подвергаться измѣненію послѣ прибавленія азотносеребряной соли, бѣлая муть указываетъ на соляную кислоту, также могущей оставаться послѣ приготовленія.

c) Она не должна и измѣниться отъ щавелевоамміачной соли, причемъ муть указываетъ на присутствіе солей каль

Впрочемъ, здѣсь надо слѣдить за появленіемъ реакціи въ продолженіе минутъ 10, такъ какъ слѣды кальціевыхъ солей не производятъ сейчасъ же мути въ кислой жидкости.

d) Сейчасъ же происходящій осадокъ по прибавленіи сѣроводородной воды, указываетъ на присутствіе металловъ, а именно: черный осадокъ—мѣди или свинца, бѣлый осадокъ—цинка.

e) Наконецъ, она не должна измѣняться послѣ прибавленія известковой воды ни при обыкновенной температурѣ, ни при кипяченіи. Происходящая на холодѣ муть указываетъ на щавелевую или винную кислоты, муть, полученная при кипяченіи—на лимонную кислоту.

4) Къ 2 ccm. эѳира прибавляютъ, по каплямъ, 1 ccm. молочной кислоты, при чемъ не должно происходить мути. Это испытаніе опредѣляетъ, во первыхъ, присутствіе маннита, происходящаго при броженіи рядомъ съ молочною кислотою и нерастворимаго въ эѳирѣ, между тѣмъ, какъ молочная кислота смѣшивается съ эѳиромъ во всякой пропорціи. Одновременно съ маннитомъ замѣчается и присутствіе (также нерастворимаго въ эѳирѣ) сахара и подмѣшаннаго глицерина, тѣмъ, что смѣсь получается не прозрачною, а мутною, въ видѣ эмульсіи, причемъ со временемъ выдѣляется осадокъ (изъ маннита или сахара).

На глицеринъ можно испытать, выпаривая молочную кислоту до суха съ избыткомъ окиси цинка, и извлекая безводнымъ спиртомъ сухой остатокъ, состоящій изъ молочноцинковой соли + окиси цинка. Послѣ испаренія спирта глицеринъ остается въ видѣ сладкаго сиропа.

Сохраненіе. Такъ какъ молочная кислота не принадлежитъ къ ѣдкимъ кислотамъ, то ее можно сохранять и въ стклянкахъ съ простыми пробками. Тѣмъ не менѣе предпочитаютъ притертыя пробки, потому что молочная кислота можетъ извлекать изъ пробки органическія вещества и окрашиваться сама или давать небезцвѣтную смѣсь съ сѣрною кислотою. Вслѣдствіе своей склонности поглощать изъ воздуха воду и амміакъ, она сохраняется въ плотно закупоренной стклянкѣ. Не слѣдуетъ забывать, что молочная кислота гигроскопична.

Дѣйствіе и примѣненіе. Молочная кислота обладаетъ свойствами кислотъ вообще, т. е. въ концентрированномъ видѣ она прижигаетъ, хотя слегка, слизистыя оболочки. Вслѣдствіе этого ее употребляютъ наружно какъ прижигающее и въ видѣ ингаляціи при различныхъ болѣзняхъ носо-глоточной полости, также и для растворенія дифтеритныхъ пленокъ. Иногда ее примѣняютъ для удаленія виннаго камня съ зубовъ. Внутрь, въ сильно разведенномъ видѣ (1 : 100 до 150) молочная кислота считается средствомъ, способствующимъ пищеваренію; сама же по себѣ прописывается очень рѣдко, чаще назначается въ видѣ сыворотки или простокваши. Впрочемъ, молочная кислота принадлежитъ къ тѣмъ органическимъ кислотамъ, которыя очень долго и въ большихъ дозахъ переносятся хорошо. Въ организмѣ молочная кислота окисляется въ углекислоту; вслѣдствіе этого молочнокислыя щелочи придаютъ крови щелочную реакцію. Въ недавнемъ прошломъ предлагали большія дозы молочной кислоты, собственно ея соли, какъ снотворное, но это не оправдалось на практикѣ, хотя само предложеніе было основано на томъ фактѣ, что мышцы во время своей дѣятельности вырабатываютъ молочную кислоту. Въ общемъ внутреннее примѣненіе средства значительно уступаетъ наружному, если при томъ не считать пользованіе молочной кислотою во вкусовыхъ и пищевыхъ продуктахъ (огурцахъ, кислыхъ щахъ, простокваши и пр.).

29. Acidum nitricum crudum.

Aqua fortis. Spiritus Nitri acidus. Простая азотная кислота. Крѣпкая водка. Rohe Salpetersäure. Scheidewasser. Eau forte. Esprit de nitre. Acide nitreux blanc. Acide azotique du commerce. Spirit of nitre.

Приготовленіе. Приготовленіе простой азотной кислоты производится фабричнымъ способомъ, обыкновенно въ соединеніи съ производствомъ сѣрной кислоты. Исходнымъ матеріаломъ служитъ дешевая чилійская селитра и простая сѣрная кислота, какъ она получается послѣ выпариванія камерной кислоты въ свинцовыхъ чренахъ. Перегонка производится или изъ стеклянныхъ, или—что бываетъ удобнѣе, и какъ оно дѣлается обыкновенно заграницею, въ Англіи, Германіи—изъ чугунныхъ ретортъ. Послѣдній способъ возможенъ потому, что, какъ сѣрная, такъ и азотная кислоты въ концентрированномъ видѣ на желѣзо очень мало дѣйствуютъ.

Пропорція между чилійскою селитрою (азотнонатріевою солью) и сѣрною кислотою должна быть таковою, чтобы получилась, какъ конечный продуктъ, кислая сѣрнонатріевая соль, при чемъ реакція совершается при относительно низкой температурѣ, а потому и безъ значительныхъ побочныхъ разложеній. На 100 ч. $NaNO_3$ берутъ 110 ч. сѣрной кислоты, т. е. немного менѣе 1 частицы H_2SO_4 на 2 частицы $NaNO_3$, такъ какъ селитра въ данномъ случаѣ не употребляется въ химически чистомъ видѣ.

Содержащія чилійскую селитру и сѣрную кислоту, стеклянныя реторты, помѣщаются въ чугунные котлы, наполненные пескомъ, соединенные по нѣскольку вмѣстѣ въ такъ наз. „галерную печь“. Въ такой печи можно нагрѣвать одною топкою одновременно 10—12 ретортъ. Благодаря сходству этихъ печей, вмѣстѣ съ ретортами, съ весельными галерами древнихъ римлянъ, онѣ получили названіе галерныхъ печей. Къ ретортамъ приставляютъ стеклянные или глиняные пріемники, имѣющіе иногда видъ Вульфовыхъ стклянокъ, въ родѣ тѣхъ, которыя употребляются при добываніи соляной кислоты (рис. 27 и 28).

Рис. 27. Галерная печь.

Рис. 28. Глиняные пріемники въ видѣ Вульфовыхъ стклянокъ.

Теперь употребляются гораздо чаще на большихъ заводахъ чугунные кубы, вмѣсто ретортъ. Подобный кубъ (A) имѣетъ шириною приблизительно 1,33 m. и вышиною 0,8 m. и вставляется въ печку такъ, чтобы пламя могло обхватывать

его почти со всѣхъ сторонъ. Отверстіе, черезъ которое наполняется кубъ, закрывается желѣзною крышкою, которая замазывается глиною и гипсомъ. Стеклянный форштоссъ (B) соединенъ при помощи глиняной замазки съ глиняною трубкою, которая, со своей стороны, опять вмазана въ шейку куба. За форштоссомъ слѣдуетъ цѣлый рядъ (C, D, E) глиняныхъ пріемниковъ, имѣющихъ видъ Вульфовыхъ стклянокъ. Чтобы пріемники не лопнули при поступленіи въ нихъ горячихъ паровъ кислоты, они предварительно нагрѣваются, пропусканіемъ горячихъ дымовыхъ газовъ черезъ каналъ (O). Этотъ каналъ можетъ закрываться заслонкою, такъ что въ такомъ случаѣ дымовые газы должны проходить черезъ каналъ (n). Если той же самой заслонкой закрывать каналъ (n), то каналъ (O) открывается для пропусканія дымовыхъ газовъ. Перегонка совершается при температурѣ 140°. Полученная азотная кислота имѣетъ желтый цвѣтъ отъ примѣшанной азотноватой кислоты, вслѣдствіе чего она нагрѣвается для обезцвѣченія до 90° C., и отгоняющіеся пары азотнонатой кислоты впускаются въ свинцовыя камеры.

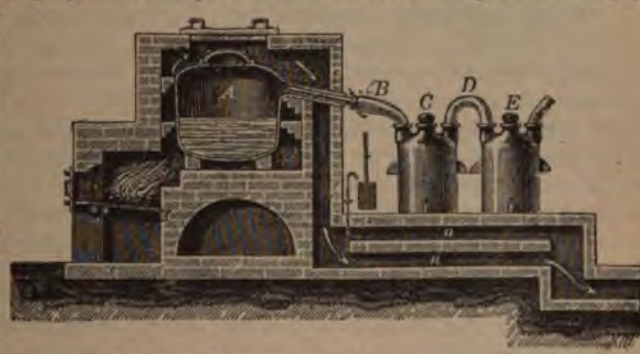


Рис. 29. Желѣзный цилиндровый аппаратъ для добыванія простой азотной кислоты.

Обезцвѣченную азотную кислоту разливаютъ въ баллоны, помѣщенные въ корзинахъ, и впускаютъ въ продажу.

Вмѣсто стеклянныхъ ретортъ употребляются въ фабричномъ производствѣ также и глиняныя.

Не безъинтересенъ тотъ фактъ, который былъ извѣстенъ уже Глауберу, что азотная кислота вытѣсняется изъ азотнощелочныхъ солей при накаливаніи послѣднихъ съ глиноземомъ (R. Wagner), гидратомъ алюминія, кремневою кислотою, даже съ кремнезему-глиноземомъ (простою глиною). Разумѣется, что тутъ требуется чрезмѣрно-высокая температура, чѣмъ и затрудняется примѣненіе этого способа. Но такъ какъ теперь въ нѣкоторыхъ мѣстностяхъ глиноземъ получается въ видѣ побочнаго продукта при переработкѣ боксита или кріолита на соду, то способъ этотъ все-таки не лишенъ нѣкотораго значенія.

$$\underset{\text{глиноземъ}}{Al_2O_3} + \underset{\substack{\text{азотнонатріевая}\\\text{соль}}}{6\,NaNO_3} = \underset{\substack{\text{натровый}\\\text{алюминатъ}}}{Al_2(ONa)_6} + \underset{\substack{\text{двуокись}\\\text{азота}}}{6\,NO_2} + \underset{\text{кислородъ}}{3\,O}.$$

Свойства. Простая азотная кислота представляетъ собою прозрачную, желтоватую—вслѣдствіе растворенныхъ въ ней окисловъ азота—жидкость, которая легко дымится на воздухѣ, выдѣляя удушливые пары, и улетучивается при нагрѣваніи. — Удѣльный вѣсъ кислоты держится между 1,338—1,345, при содержаніи 53—55% азотной кислоты. Сухой остатокъ не долженъ превышать 0,5 g. въ 10 g. кислоты. Нелетучія примѣси состоятъ изъ желѣза и азотнонатріевой соли; послѣднюю иногда злоумышленно прибавляютъ для повышенія удѣльнаго вѣса. Изъ другихъ, летучихъ примѣсей, на которыя фармакопея не обращаетъ вниманія, встрѣчаются въ простой азотной кислотѣ: незначительные слѣды сѣрной кислоты, свободный хлоръ, азотноватая кислота, иногда іодъ и іодноватая кислота; послѣднія, разумѣется, переходятъ въ кислоту изъ чилійской селитры.

Для испытанія кислоты фармакопея предписываетъ опредѣленіе крѣпости, посредствомъ титрованія, причемъ 3,15 g. простой азотной

кислоты, разбавленные водою, должны насыщаться 26,5 — 27,5 ccm. нормальнаго раствора ѣдкаго кали. Операція производится такимъ же образомъ, какъ будетъ описано при Acidum nitricum purum № 31.— Опредѣленіе уд. вѣса кислоты лишено всякаго значенія, въ виду значительнаго количества твердыхъ примѣсей, допускаемыхъ фармакопеею въ количествѣ до 5%.

Если требуется опредѣленіе сухого остатка, не превышаетъ ли онъ допускаемыхъ фармакопеею 5%, то выпариваютъ 10 g. кислоты — если она не содержитъ хлора — въ предварительно взвѣшанной платиновой чашкѣ, въ водяной банѣ, подъ хорошею тягой — такъ какъ пары азотной кислоты вредно дѣйствуютъ на легкія и дыхательные органы — пока вѣсъ не перестанетъ уменьшаться, и послѣ охлажденія взвѣшаютъ чашку. Въ присутствіи хлора растворяется платина и получается въ остаткѣ хлористая платина (см. Acidum chloronitrosum). Въ такомъ случаѣ выпариваніе производится въ фарфоровой чашкѣ.

Сохраненіе. Простая азотная кислота, равно какъ и чистая, сохраняется въ стклянкахъ съ притертыми пробками (обыкновенныя пробки очень быстро разрушаются) съ предосторожностью (списокъ Б.). Такъ какъ упругость паровъ простой азотной кислоты значительно превышаетъ упругость паровъ чистой кислоты, то держать ее въ прохладномъ и защищенномъ отъ прямыхъ солнечныхъ лучей мѣстѣ, гораздо важнѣе, чѣмъ при Acidum nitricum purum. Также рекомендуется, ставить штанглазы на фарфоровыя тарелки, а пробку прикрывать притертымъ стекляннымъ колпакомъ, чтобы возможно болѣе препятствовать выдѣленію паровъ азотной кислоты, разрушающихъ въ скоромъ времени красныя эмальированныя надписи на штанглазахъ. По этой же причинѣ не слѣдуетъ держать въ самомъ аптечномъ помѣщеніи значительныхъ запасовъ кислоты. Открывая стклянку съ простою азотною кислотою, слѣдуетъ браться за пробку только большимъ и указательнымъ пальцами, и руку держать по возможности въ сторонѣ отъ отверстія, потому что, вслѣдствіе всегда существующаго давленія паровъ въ сосудѣ, обыкновенно брызгаетъ нѣсколько капель, которыя могутъ попасть на руку и причинить непріятные обжоги.

Стклянки наполняются азотною кислотою только до $^3/_4$ емкости; для пересылки пробка замазывается посредствомъ Cera arborea. Для пересылки азотная кислота переливается въ другія стклянки только тогда, если она приняла среднюю температуру, потому что иначе, вслѣдствіе послѣдующаго нагрѣванія и расширенія, стклянка легко можетъ лопнуть. Слѣдуетъ наблюдать указанныя мѣры предосторожности, такъ какъ азотная кислота, имѣющая концентрацію простой, попавшая на сѣно, солому, опилки и т. п., ихъ легко воспламеняетъ.

Примѣненіе. Въ медицинѣ простая азотная кислота примѣняется очень рѣдко, и то только наружно, напр., для приготовленія ножныхъ ваннъ. Иногда ее требуютъ для прижиганія бородавокъ и въ ветеринарной практикѣ.

За то примѣненіе ея въ техникѣ довольно обширное. При обработкѣ металловъ она употребляется для вытравленія рисунковъ на стали и мѣди; далѣе она служитъ для приготовленія пироксилина, хлопчатобумажнаго пороха, для производства сѣрной кислоты; однимъ словомъ, азотная кислота принадлежитъ къ кислотамъ, имѣющимъ самое обширное примѣненіе.

30. Acidum nitricum fumans.

Acidum nitroso-nitricum. Дымящаяся азотная кислота. Rauchende Salpetersäure. Acide azotique fumant.

Номенклатура. (Красная) дымящаяся азотная кислота отличается отъ обыкновенной, безцвѣтной тѣмъ, что въ общемъ представляется какъ гидратъ азотной кислоты, содержащій незначительныя примѣси воды и значительныя количества двуокиси азота =азотноватой кислоты NO_2. Вслѣдствіе примѣсей азотноватой кислоты препаратъ имѣетъ болѣе или менѣе краснобурый цвѣтъ и выдѣляетъ на воздухѣ обильные желтокрасные пары.

Такъ какъ въ химическомъ сообщеніи подъ названіемъ „бѣлая дымящаяся азотная кислота“ часто подразумѣваютъ азотную кислоту съ содержаніемъ приблизительно 70% HNO_3 и уд. в. 1,40—1,45, то слѣдовало бы, во избѣжаніи недоразумѣній, данный препаратъ охарактеризовать на практикѣ, какъ „красную дымящуюся азотную кислоту“.

Приготовленіе. Раньше приготовляли красную дымящуюся азотную кислоту, подвергая перегонкѣ 2 частицы каліевой селитры (азотнокаліевой соли) съ 1 частицею сѣрной кислоты. Какъ при соляной кислотѣ, такъ и здѣсь химическій процессъ совершается въ двухъ стадіяхъ. Въ первой стадіи сѣрная кислота дѣйствуетъ на 1 частицу азотнокаліевой соли, образуя азотную кислоту и двусѣрнокаліевую соль:

$$\underset{\text{сѣрная кислота}}{H_2SO_4} + \underset{\text{азотнокаліевая соль}}{KNO_3} = \underset{\text{азотная кислота}}{HNO_3} + \underset{\text{двусѣрнокаліевая соль.}}{HKSO_4}$$

Описанная часть реакціи происходитъ при 150° С., изъ чего слѣдуетъ, что освободившаяся азотная кислота перегоняется, не разлагаясь.

При повышеніи температуры, т. е. выше 200° С., образовавшаяся двусѣрнокаліевая соль дѣйствуетъ на неразложенную еще другую частицу азотнокаліевой соли:

$$\underset{\text{двусѣрнокаліевая соль.}}{HKSO_4} + \underset{\text{селитра.}}{KNO_3} = \underset{\text{азотная кислота.}}{HNO_3} + \underset{\text{сѣрнокаліевая соль.}}{K_2SO_4}$$

Теперь освобождается и вторая половина азотной кислоты. Но такъ какъ реакція происходитъ при температурѣ (200—300° С.), при которой азотная кислота не можетъ существовать въ первоначальномъ своемъ состояніи, то она разлагается, именно на воду, азотноватую кислоту (=двуокись азота) NO_2 и кислородъ.

$$\underset{\text{2 част. азотной кислоты.}}{\begin{matrix}NOO\,OH\\NOO\,OH\end{matrix}} = H_2O + \underset{\text{двуокись азота.}}{2NO_2} + O$$

Между тѣмъ какъ кислородъ улетучивается, вода и азотноватая кислота перегоняются и сгущаются въ пріемникѣ, такъ что собранная здѣсь послѣ первой стадіи почти безводная азотная кислота разбавляется теперь образовавшеюся водою (около 8%) и насыщается двуокисью азота.

Здѣсь, слѣдовательно, преслѣдуется цѣль, противуположная той, которая имѣется въ виду при приготовленіи чистой безцвѣтной азотной кислоты, Acidum nitricum purum. Въ послѣднемъ случаѣ стараются по возможности препятствовать разложенію азотной кислоты и образованію двуокиси азота тѣмъ, что увеличиваютъ количество потребной сѣрной кислоты. При приготовленіи красной дымящейся азотной кислоты, наоборотъ, поддерживаютъ образованіе паровъ двуокиси азота, уменьшая количество сѣрной кислоты до теоретической пропорціи.

На дѣлѣ примѣняется вышеизложенный способъ приготовленія слѣдующимъ образомъ (см. рис. 30).

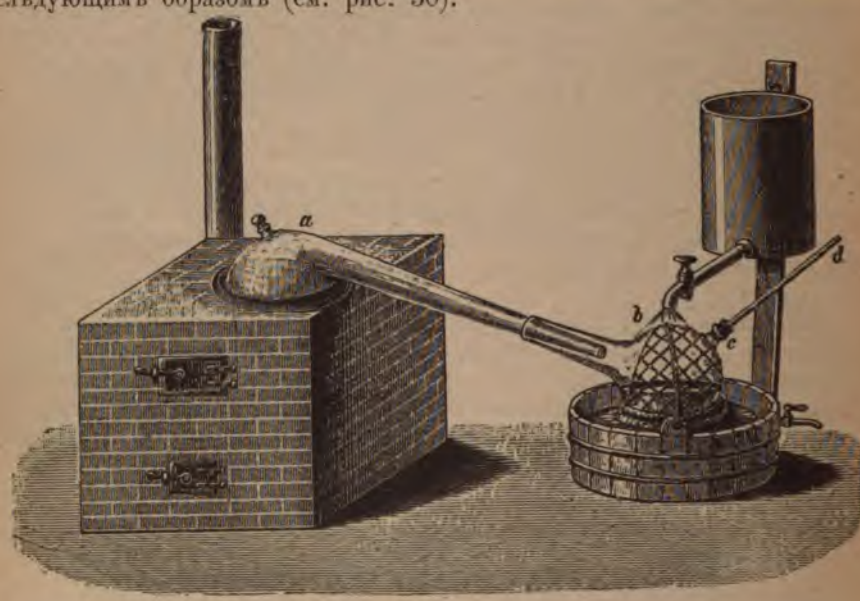


Рис. 30.

Въ сухую реторту (a) съ длинною шейкою, входящую плотно въ песчаную баню, помѣщаютъ 2 ч. (=2 частицы) просушенной и просѣянной чистой каліевой селитры, такъ, чтобы реторта была ею наполнена не выше половины. Реторта вставляется въ баню и обсыпается сухимъ пескомъ выше уровня селитры. Затѣмъ наливаютъ въ реторту 1 ч. (=1 частицу) возможно крѣпкой англійской сѣрной кислоты и соединяютъ съ пріемникомъ (b), снабженнымъ тубулусомъ. Емкость пріемника и реторты должны быть одинаковы, пріемникъ помѣщается такъ, чтобы его можно было удобно охлаждать. Въ тубулусъ (c) вставляютъ стеклянную трубочку (d), противоположный конецъ которой погружается въ сосудъ съ водою, или растворомъ ѣдкой щелочи, или же, наконецъ, выходитъ въ дымовую трубу. Когда аппаратъ составленъ какъ слѣдуетъ, начинаютъ медленно топить. Сначала выдѣляются красные пары, а потомъ перегоняется безводный, довольно безцвѣтный, гидратъ азотной кислоты HNO_3. Когда перешла уже половина ожидаемой азотной кислоты и въ ретортѣ осталась одна сухая масса, нагрѣваніе усиливаютъ. Освободившаяся дѣйствіемъ двусѣрнокаліевой соли на неразложившуюся еще селитру азотная кислота распадается при такой температурѣ на воду, двуокись азота и кислородъ. Реторта наполняется бурыми, почти черными парами, причемъ дѣлается обязательнымъ тщательное охлажденіе пріемника холодною со льдомъ водою. Большая значительная часть двуокиси азота (азотноватой кислоты) сгущается въ пріемникѣ, т. е. растворяется въ находящейся тамъ азотной кислотѣ; меньшая часть улетучивается вмѣстѣ съ освободившимся кислородомъ, уходитъ по стеклянной трубочкѣ (d) и поглощается или водою, или ѣдкимъ щелокомъ, или же пропускается въ дымовую трубу. Когда послѣ исчезновенія паровъ содержимое реторты дѣлается снова видимымъ, можно предполагать, что операція окончена.

Описанный способъ, находившій раньше всеобщее примѣненіе, имѣетъ то неудобство, что требуетъ довольно высокой температуры, вслѣдствіе чего реторта находится въ опасности. Кромѣ того не легко удалить изъ реторты остатокъ, состоящій изъ средней сѣрнокаліевой соли.

Вслѣдствіе указанныхъ причинъ вышеописанный способъ измѣненъ тѣмъ, что употребляютъ сѣрной кислоты, для разложенія селитры, столько, чтобы получились, какъ конечные продукты, двусѣрнокаліевая соль и азотная кислота, послѣдняя съ содержаніемъ относительно небольшого количества азотноватой кислоты. Чтобы пополнить недостатокъ азотноватой кислоты, прибавляютъ во время перегонки легко окисляемыя вещества, какъ уголь, сѣру, крахмалъ, которыя при довольно низкой температурѣ раскисляютъ часть азотной кислоты, превращая ее въ азотноватую кислоту, или же насыщаютъ безцвѣтную азотную кислоту парами двуокиси азота, получаемыми черезъ отдѣльно устроенный для этого приборъ. Въ комментаріи къ II изданію германской фармакопеи Hager приводитъ слѣдующій способъ.

Въ сухую реторту съ тубулусомъ осторожно всыпаютъ 10 ч. просушенной, превращенной въ крупный порошокъ и освобожденной отъ пыли отсѣваніемъ, каліевой селитры, стараясь при томъ не запылить шейку реторты. Если же шейка запылилась, то ее вытираютъ палочкою, конецъ которой обмотанъ ватою. Впрочемъ, къ совершенно сухой ретортѣ пыль не пристаетъ. Реторту вставляютъ въ песчаную баню, какъ описывается при полученіи чистой азотной кислоты, и обливаютъ селитру, при помощи воронки съ длинною трубкою, 9 ч. сѣрной кислоты, приготовленной смѣшиваніемъ 6 ч. англійской и 3 ч. дымящейся сѣрныхъ кислотъ. Въ началѣ нагрѣванія, равно какъ и при приготовленіи чистой азотной кислоты изъ каліевой селитры выдѣляются бурокрасные пары, состоящіе изъ хлора и азотноватой кислоты. Тщательно охлаждая пріемникъ, перегонка продолжается при осторожномъ нагрѣваніи, пока не уменьшится интенсивность цвѣта паровъ и послѣдніе не получатъ слабо-желтый цвѣтъ. Затѣмъ перемѣняютъ пріемникъ на другой, сухой, въ который шейка реторты погружается довольно глубоко, и продолжаютъ перегонку. По отгонкѣ около $1^1/_2$ ч. кислоты открываютъ тубулусъ реторты и бросаютъ въ нее 1—2 кусочка древеснаго угля, чистаго, безъ пыли, величиною съ бобъ, и это, при количествѣ, напр. 2500 g. подвергнутой обработкѣ селитры, повторяютъ еще два раза. Уголь поглощаетъ азотную кислоту, разлагая ее, и даетъ такимъ образомъ столь обильное количество азотноватой кислоты, что въ перегонѣ получается достаточно окрашенная кислота. Перегонку продолжаютъ до тѣхъ поръ, пока азотная кислота еще капаетъ равномѣрно изъ шейки реторты. Какъ только капли становятся рѣже, мѣняютъ колбу и собираютъ остатокъ отдѣльно, такъ какъ въ отсутствіи азотной кислоты уголь разлагаетъ двусѣрнокаліевую соль, при чемъ переходитъ сѣрнистая кислота (SO_2), которая впослѣдствіи окисляется на сѣрную кислоту и загрязняетъ препаратъ. Описаннымъ способомъ получаютъ изъ 10 ч. каліевой селитры 5 ч. дымящейся азотной кислоты. Первая часть перегона, содержащая хлоръ, можетъ служить для приготовленія хлорнаго желѣза, а остатокъ въ ретортѣ для полученія сѣрнокаліевой соли.

По Brunner'y обливаютъ въ ретортѣ 100 ч. селитры и 5 ч. сѣрнаго цвѣта (или 100 ч. селитры и 3,5 ч. мелкаго крахмала) 100 ч. крѣпкой сѣрной кислоты и отгоняютъ, при употребленіи сѣрнаго цвѣта 50 ч., а при крахмалѣ 60 ч. кислоты. Въ первомъ случаѣ въ перегонѣ находится значительное количество сѣрной кислоты, отъ которой его очищаютъ повторною перегонкою при невысокой температурѣ.

По другому способу развиваютъ нагрѣваніемъ 1 ч. крахмала и 20 ч. азотной кислоты уд. в. 1,3, азотноватую кислоту (=двуокись азота NO_2), которую пропускаютъ въ азотную кислоту уд. в. 1,45—1,50.

Въ фабричномъ производствѣ пользуются чугунными перегонными аппаратами, подвергаютъ перегонкѣ смѣсь равныхъ частицъ двусѣрнонатріевой и азотнонатріевой солей и пропускаютъ обильно развивающуюся азотноватую кислоту въ концентрированную азотную кислоту.

$$\underset{\text{двусѣрнонатріевая соль.}}{2\,NaHSO_4} + \underset{\text{азотнонатріевая соль.}}{2\,NaNO_3} = \underset{\text{сѣрнонатріевая соль.}}{2\,Na_2SO_4} + \underset{\text{двуокись азота.}}{2\,NO_2} + H_2O + O.$$

Свойства. Самая крѣпкая красная дымящаяся азотная кислота имѣетъ уд. вѣсъ 1,50—1,52 и представляетъ почти чистый гидратъ азотной кислоты, съ примѣсью азотноватой кислоты. Опредѣляя уд. в. 1,45—1,50, фармакопея допускаетъ нѣсколько процентовъ воды, впрочемъ, неимѣющихъ значенія при употребленіи препарата.

Дымящаяся азотная кислота фармакопеи имѣетъ видъ прозрачной, краснобураго цвѣта, жидкости (препаратъ, имѣющій только желтый цвѣтъ, слѣдовательно, не допускается), выдѣляющей на воздухѣ обильные, краснобурые, ѣдкіе, удушливые пары. При —40° застываетъ въ темнокрасную массу. При медленномъ смѣшиваніи кислоты съ водою, жидкость сперва окрашивается въ зеленый цвѣтъ, потомъ въ голубой и, наконецъ, получается безцвѣтная разведенная азотная кислота. Измѣненіе въ цвѣтѣ дымящейся азотной кислоты при разбавленіи водою основывается на распаденіи азотноватаго ангидрида на азотную кислоту и азотистый ангидридъ, голубой цвѣтъ котораго даетъ съ желтымъ цвѣтомъ перваго ангидрида зеленую окраску. При нагрѣваніи она выдѣляетъ растворенную въ ней азотноватую кислоту и дѣлается безцвѣтною. Растворъ марганцовокаліевой соли обезцвѣчивается отъ разбавленной водою кислоты (именно при присутствіи упомянутыхъ низшихъ окисловъ азота).

Испытаніе. Хотя фармакопея не предписываетъ испытанія дымящейся азотной кислоты, но все-таки аптекарю не слѣдуетъ имѣть въ запасѣ кислоты, не соотвѣтствующей требованіямъ, предъявляемымъ къ препарату. Такъ какъ данная кислота, главнымъ образомъ, не употребляется для медицинскихъ цѣлей, но преимущественно примѣняется въ техническомъ производствѣ, то нерѣдко бываетъ, что въ аптекѣ требуютъ для химическихъ надобностей дымящуюся азотную кислоту, надѣясь получить препаратъ безъ постороннихъ примѣсей, ослабляющихъ его главное назначеніе. Аптекарь, такимъ образомъ, поставленъ въ неловкое положеніе, когда ему препаратъ возвращается съ упрекомъ.

1) Для опредѣленія уд. в. (=1,45—1,50) оставляютъ кислоту въ тепломъ мѣстѣ, пока она не приметъ 15° С., послѣ чего производятъ опредѣленіе помощью ареометра, избѣгая при этомъ по возможности вдыханія паровъ. Ареометръ и цилиндръ сейчасъ же вополаскиваютъ водою. Такъ называемыми эмпирическими пробами для опредѣленія уд. вѣса слѣдуетъ пользоваться по возможности рѣдко, такъ какъ онѣ не въ состояніи дать опредѣленнаго результата и, наконецъ, нужно думать, что фармацевтъ въ состояніи произвести подобнаго рода операціи безъ вреда и опасности.

2) Сухой остатокъ можетъ состоять изъ азотнокаліевой или азотнонатріевой соли. Опредѣляется онъ такимъ образомъ, какъ описано при Acidum nitricum crudum.

3) Еще остается испытать дымящуюся азотную кислоту на присутствіе хлора и сѣрной кислоты. Разбавляютъ кислоту водою (1:50) и испытуютъ одну часть азотнобаріевою солью, — въ теченіе 5 минутъ не должно образоваться мути, — другую азотносеребряною солью, производящею, въ крайнемъ случаѣ, лишь слабую опализацію.

Сохраненіе. Дымящаяся азотная кислота сохраняется съ еще бо́льшею предосторожностью (списокъ Б.), чѣмъ остальныя кислоты. Она помѣщается въ стклянку съ притертою пробкою и тол—

стыми стѣнками, снабженную пришлифованнымъ стекляннымъ колпакомъ, покрывающимъ пробку, и стклянка ставится на фарфоровую подкладку. Для храненія служитъ возможно прохладное, защищенное отъ прямыхъ солнечныхъ лучей, мѣсто въ подвалѣ. Эта мѣра предосторожности дѣлается необходимою вслѣдствіе того, что повышеніе температуры на нѣсколько градусовъ или дѣйствіе солнечныхъ лучей въ самое короткое время въ состояніи произвести столь сильное давленіе газовъ въ стклянкѣ, что пробка выскакиваетъ, что̀, разумѣется, можетъ причинить значительные вредъ и убытки.

Практичный аптекарь вовсе не будетъ держать въ аптечномъ помѣщеніи дымящейся азотной кислоты, потому что неизбѣжное выдѣленіе паровъ изъ кислоты въ короткое время разрушаетъ красныя надписи штанглазовъ въ шкафу съ сильнодѣйствующими веществами.

При отпускѣ кислоты надо припоминать слѣдующее: пробку открываютъ осторожно большимъ и указательнымъ пальцемъ, причемъ остальную часть руки держатъ какъ можно дальше, чтобы на нее не попали капли кислоты, выступающія непремѣнно вмѣстѣ съ парами и производящія болѣзненные пузырьки, какъ отъ обжога. Для перезиванія пользуются непремѣнно воронкою и производятъ операцію не въ аптекѣ, а въ лабораторіи. Надо остерегаться по возможности вдыханія паровъ кислоты и употреблять, какъ противоядіе, спиртъ, который вдыхаютъ или принимаютъ внутрь въ видѣ водки. Неоднократно дѣлалось наблюденіе, что тотчасъ же послѣ вдыханія паровъ азотной кислоты не замѣчалось никакихъ послѣдствій, но по истеченіи нѣсколькихъ часовъ повидимому совершенно здоровые люди внезапно умирали.

На кожѣ дымящаяся азотная кислота производитъ желтые, очень болѣзненные и трудно заживающіе пузыри; пары ея окрашиваютъ кожу и ногти въ желтый цвѣтъ, образуя ксантопротеиновую кислоту. Желтое окрашиваніе дѣлается отъ амміака еще болѣе интенсивнымъ и исчезаетъ вообще только послѣ удаленія пострадавшихъ мѣстъ или покрововъ и замѣненія ихъ свѣжею тканью.

Для пересылки употребляютъ стклянки съ толстыми стѣнками и стеклянными пробками и наполняютъ ихъ только до $^3/_4$ своей вмѣстимости. Хорошо притертыя пробки замазываются гипсомъ или Cera arborea. Стклянка помѣщается въ другой сосудъ съ пескомъ, потому-что деревянныя стружки, солома, опилки, бумага и проч. при обливаніи дымящеюся азотною кислотою очень легко подвергаются воспламененію.

Въ послѣднее время заграницею нѣсколько разъ загорались желѣзнодорожные вагоны вслѣдствіе того, что въ нихъ лопались сосуды съ азотною кислотою.

Дѣйствіе и примѣненіе. Въ научной медицинѣ дымящаяся азотная кислота очень рѣдко примѣняется наружно, какъ прижигающее, при бородавкахъ, природныхъ каростахъ, сифилитическихъ язвахъ. Больное мѣсто обмачивается кислотою при помощи стекляннной кисточки или палочки, или деревянной палочки.

Въ ручной продажѣ дымящаяся азотная кислота отпускается только по предъявленіи свидѣтельства.

Въ техникѣ дымящаяся азотная кислота находитъ себѣ обширное примѣненіе, преимущественно для вытравленія рисунковъ на металлахъ, для приготовленія взрывчатой ваты и другихъ нитросоединеній. Въ органическомъ анализѣ она чаще всего употребляется для опредѣленія хлора, въ запаянной стеклянной трубочкѣ по способу Carius'a. Здѣсь, разумѣется, обязательно, чтобы реактивъ самъ былъ совершенно свободенъ отъ хлора.

31. Acidum nitricum purum.

Acidum azoticum concentratum. Чистая азотная кислота. Salpetersäure. Acide nitrique. Acide azotique. Pure nitric acid. Acid spirit of nitre.

Исторія. Азотную кислоту приготовлялъ Геберъ (въ VIII столѣтіи) перегонкою селитры съ квасцами; по другимъ же источникамъ сообщилъ этотъ способъ Raimundus Lullus (1225). По наблюденіямъ Геродота была извѣстна азотная кислота уже древнимъ египтянамъ, такъ какъ на одеждѣ мумій найдены темные рисунки съ желтыми краями, въ которыхъ доказано присутствіе возстановленнаго серебра, употребляемаго, по всей вѣроятности, въ видѣ азотносеребряной соли.— Basilius Valentinus (послѣ 1400 г.) училъ приготовлять азотную кислоту перегонкою селитры съ желѣзнымъ купоросомъ, Glauber (въ XVII столѣтіи)—перегонкою селитры съ купороснымъ масломъ, откуда и происходитъ названіе „Spiritus nitri fumans Glauberi". Boerhave (въ началѣ XVIII столѣтія) назвалъ препаратъ „Acidum nitri". Названіе Acidum nitricum, происходящее отъ Nitrum (νιτρον = самородная сода, потомъ селитра=Sal nitri), стало употребляться въ началѣ текущаго столѣтія. Нѣмецкое названіе Salpetersäure, кислота получила отъ селитры—Salpeter (Sal petrae). Наименованіе Scheidewasser, кислота носитъ отъ способности отдѣлять (scheiden) золото отъ серебра. Отъ послѣдняго рода примѣненія происходитъ и наше названіе—крѣпкая водка. Во Франціи азотная кислота извѣстна какъ Acide azotique (какъ у насъ); ея формула тамъ пишется: AzO_3H.

Химическій составъ азотной кислоты выяснили Lavoisier (1776) и Cavendish (1784).

Мѣстонахожденіе въ природѣ. Въ свободномъ видѣ азотная кислота почти нигдѣ не встрѣчается; но въ соединеніи съ основаніями, въ видѣ солей, она имѣетъ довольно значительное распространеніе. Слѣды азотной кислоты находятся въ дождевой водѣ, а именно въ видѣ азотноамміачной соли; въ соединеніяхъ съ натріемъ, каліемъ, кальціемъ и магніемъ — въ почвѣ, гдѣ она образуется при окисленіи органическихъ веществъ, содержащихъ азотъ, по всей вѣроятности, при содѣйствіи микроорганизмовъ. Въ видѣ азотноизвестковой соли она составляетъ такъ назыв. селитряницы, которыя образуются на стѣнахъ зданій и въ мѣстностяхъ, гдѣ вещества, содержащія азотъ, подвергаются гніенію, напр., въ отхожихъ мѣстахъ, на кучахъ навоза, въ мусорѣ строеній и т. д.

Въ значительномъ количествѣ азотная кислота, въ соединеніи съ натріемъ, образуетъ такъ называемую чилійскую селитру $NaNO_3$, въ Перу и Чили въ Южной Америкѣ; происхожденіе ея въ названныхъ мѣстностяхъ объясняется тѣмъ, что въ доисторическое время часть моря высыхало, причемъ отъ гніенія оставшихся растеній и животныхъ и образовалась азотная кислота, соединяющаяся затѣмъ съ натріемъ морской воды.

Азотная кислота образуется при электрическихъ разряженіяхъ въ влажномъ воздухѣ. Такимъ образомъ азотная кислота появляется при естественныхъ электрическихъ разряженіяхъ въ атмосферѣ (молнія, громъ). Подобное образованіе азотной кислоты можно произвести въ лабораторіи, но до сихъ поръ еще не найденъ выгодный способъ превращать азотъ воздуха въ азотную кислоту. Далѣе, азотная кислота образуется въ незначительномъ количествѣ при процессахъ горѣнія при окисленіи въ атмосферномъ воздухѣ, но всегда только въ небольшомъ количествѣ.

Значительно легче производится азотная кислота при окисленіи амміака и органическихъ азотистыхъ соединеній, премущественно въ присутствіи основаній. См. Kalium nitricum.

Азотная кислота торговли. Въ торговлѣ существуютъ нѣсколько сортовъ азотной кислоты: 1. Красная дымящаяся азотная кислота (Acidum nitricum fumans) уд. в. около 1,500, описанная уже въ № 30. 2. Двойная азотная кислота уд. вѣса 1,40—1,42 или 43° Bé, съ приблизительно 70% азотной кислоты. 3. Простая азотная кислота или крѣпкая водка, уд. вѣса 1,338—1,345 и 53—55% азотной кислоты (Acidum nitricum crudum № 29). 4. Разведенная чистая азотная кислота уд. в. 1,096, съ 16,25% азотной кислоты (№ 32). 5. Чистая или оффициальная азотная кислота (purum), уд. в. 1,20 съ 32,5% азотной кислоты. 6. Чистая кислота уд. в. 1,300 или съ 47,5% азотной кислоты. 7. Чистая кислота уд. в. 1,400 или 65,07% азотной кислоты. Обѣ послѣднія кислоты служатъ исключительно для химическихъ потребностей.

Приготовленіе чистой азотной кислоты. Приготовленіе чистой азотной кислоты можно произвести двоякимъ образомъ: 1. Выдѣленіемъ изъ очищенной каліевой или натріевой селитры посредствомъ сѣрной кислоты. 2. Очищеніемъ простой кислоты помощью перегонки. Послѣдній способъ легче выполнимъ и обходится дешевле.

1. Приготовленіе изъ каліевой или натріевой селитры. Относительно приготовленія азотной кислоты изъ каліевой или натріевой селитры должно обратить вниманіе на слѣдующее:

Для выдѣленія азотной кислоты изъ солей, напр., изъ азотнокаліевой соли $= KNO_3$, требуется по теоріи на 2 частицы KNO_3 только 1 частица H_2SO_4:

$$\underset{\text{азотнокаліевая соль}}{2KNO_3} + \underset{\text{сѣрная кислота}}{H_2SO_4} = \underset{\text{сѣрнокаліевая соль}}{K_2SO_4} + \underset{\text{азотная кислота.}}{2HNO_3}$$

При соблюденіи указанныхъ пропорцій разложеніе совершается только при столь высокой температурѣ (200—300°), что одновременно часть азотной кислоты разлагается на кислородъ и болѣе низкія степени окисленія азота. Но если взять столько сѣрной кислоты, чтобы могла образоваться двусѣрнокаліевая соль, т. е. чтобы разложеніе происходило согласно слѣдующему уравненію:

$$\underset{\text{селитра}}{KNO_3} + \underset{\text{сѣрная кислота}}{H_2SO_4} = \underset{\text{двусѣрнокаліевая соль}}{HKSO_4} + \underset{\text{азотная кислота}}{HNO_3}$$

то реакція совершается при гораздо болѣе низкой температурѣ (180°), такъ что азотная кислота не терпитъ почти ни малѣйшаго разложенія.

Слѣдовательно, желая получить чистую азотную кислоту, берутъ пропорцію 1 частицы KNO_3 и 1 частицы H_2SO_4. При желаніи же имѣть кислоту, насыщенную низшими окислами азота, назначаютъ пропорцію 2 частицъ KNO_3 + 1 частицы H_2SO_4. См. Acidum nitricum fumans.

Для полученія препарата помѣщаютъ порошкованную очищенную азотнокаліевую соль (KNO_3) въ стеклянную реторту [1]) и обливаютъ равнымъ количествомъ простой сѣрной кислоты (H_2SO_4), такъ чтобы реторта

[1]) Здѣсь имѣется одинъ изъ рѣдкихъ случаевъ, гдѣ обязательно требуется реторта, между тѣмъ какъ въ большинствѣ случаевъ послѣдняя можетъ быть выгодно замѣнена колбою.

была наполнена не болѣе чѣмъ на половину. Подставляя достаточно объемистый пріемникъ, который можетъ быть охлаждаемъ при надобности, производится перегонка, при осторожномъ, мало-по-малу усиливаемомъ нагрѣваніи, пока остатокъ въ ретортѣ не будетъ кипѣть равномѣрно. Полученный перегонъ вливаютъ въ другую реторту и нагрѣваютъ до тѣхъ поръ, пока нѣсколько капель переходящей жидкости, разбавленныя водою, не будутъ болѣе мутнѣть, по прибавленіи раствора азотносеребряной соли. Часть жидкости, оставшуюся въ ретортѣ, разбавляютъ водою до требуемаго уд. вѣса.

По указанной прописи, дающей во всѣхъ отношеніяхъ удовлетворительный результатъ, разлагается 1 частица азотнокаліевой соли 1 частицею сѣрной кислоты, потому что

KNO_3	:	H_2SO_4	=	селитра	:	сѣрная кислота.
101		98		100		97

Англійская сѣрная кислота содержитъ около 7% воды, слѣдовательно равныя количества селитры и англійской сѣрной кислоты довольно близко подходятъ къ указанной стехіометрической пропорціи. Реторта, въ которую насыпана селитра, помѣщается въ песчаную баню, какъ указано на рис. 21 (стр. 102), снабжается колбою въ видѣ пріемника, потомъ медленно наливается помощью длинной воронки сѣрная кислота и, по закрытіи тубулуса, песчаная баня нагрѣвается. Слѣдуетъ устраивать такъ, чтобы отверстіе шейки реторты выходило въ широкой части колбы, и чтобы шейка колбы обхватывала возможно плотнѣе шейку реторты. При составленіи аппарата въ указанномъ порядкѣ, замазка щелей, которая раньше считалась необходимой, теперь дѣлается излишнею. Сгущеніе паровъ азотной кислоты не представляетъ затрудненій, такъ какъ часть кислотныхъ паровъ сгущается даже въ верхней части реторты, непокрытой пескомъ, при чемъ замѣчается, какъ падаютъ обратно безпрерывно капли кислоты съ верхней части реторты въ перегоняемую массу, вслѣдствіе чего реторту обсыпаютъ возможно выше и выходящую изъ песка часть покрываютъ жестянымъ или бумажнымъ колпакомъ. Когда пріемникъ, покрытый сѣтью изъ коноплянныхъ нитей, начинаетъ нагрѣваться, на него пускаютъ струю холодной воды. Такъ какъ селитра всегда содержитъ примѣси хлористыхъ металловъ (хлористаго калія), то въ началѣ реакціи пріемникъ наполняется бурокрасными парами, состоящими изъ хлора и азотноватой кислоты, которые выступаютъ снаружи по щели между колбою и ретортою. Пары эти очень трудно сгущаются при охлажденіи, почему на нихъ не обращаютъ вниманія, открывая только двери и окна въ лабораторіи, чтобы они уходили вмѣстѣ съ сквознымъ воздухомъ. Чѣмъ болѣе хлористыхъ металловъ въ селитрѣ, тѣмъ обильнѣе образованіе бурыхъ паровъ. Если употребляютъ на 1 частицу селитры 1 частицу сѣрной кислоты такъ, чтобы калій могъ образовать съ кислотою двусѣрнокаліевую соль, то азотная кислота освобождается совершенно отъ калія, перегонка начинается уже немного выше точки кипѣнія воды и находится при 130° въ полномъ ходу. При нагрѣваніи до 180° содержимое реторты дѣлается жидкимъ, и послѣдніе остатки азотной кислоты переходятъ въ пріемникъ. Но при такой температурѣ нельзя избѣжать разложенія азотной кислоты, причемъ опять появляются желтоватые пары. При употребленіи на 1 частицу сѣрной кислоты 2 частицъ селитры такъ, чтобы получилась въ остаткѣ нейтральная сѣрнокаліевая соль ($2\,KNO_3 + H_2SO_4 = 2\,HNO_3 + K_2SO_4$), первая половина азотной кислоты очень легко перегоняется, но за то изъ второй половины едва-ли получится одна треть неразложившеюся; двѣ трети распадаются на азотноватую кислоту, кислородъ и воду.

Желтоватый перегонъ вливаютъ въ другую реторту, которую помѣщаютъ въ песчаную баню, приставляютъ пріемникъ и нагрѣваютъ до тѣхъ поръ, пока пары въ ретортѣ не сдѣлаются безцвѣтными, и нѣсколько капель перегоняющейся кислоты, разбавленныхъ водою, не произведутъ болѣе мути съ растворомъ азотносеребряной соли. Въ тотъ моментъ, когда пары въ растворѣ начинаютъ обезцвѣчиваться, слѣдуетъ перемѣнить пріемникъ и произвести испытаніе съ растворомъ серебра. Разбавленіе пробы водою необходимо по той причинѣ, что въ очень крѣпкой азотной кислотѣ не получается мути, не смотря на присутствіе хлора, потому что хлористое серебро растворяется въ крѣпкой азотной кислотѣ. Оставшаяся въ ретортѣ азотная кислота теперь совершенно освобождена отъ хлора и азотноватой кислоты и разбавляется перегнанною водою до требуемаго уд. вѣса.

Вмѣсто азотнокаліевой соли можно употреблять болѣе дешевую азотнонатріевую соль (чилійскую селитру), причемъ разлагаютъ 100 ч. послѣдней 125 ч. англійской сѣрной кислоты; но при перегонкѣ является то неудобство, что во второй части операціи содержимое реторты сильно пѣнится, такъ что надо остерегаться того, чтобы масса не была увлечена въ пріемникъ. Поэтому реторту слѣдуетъ

наполнять до $^1/_3$ емкости. Неудобство это отчасти устраняется также тѣмъ, что сѣрную кислоту предварительно разбавляютъ одной третью ея вѣса воды. Пѣненіе массы объясняется тѣмъ, что образующаяся двусѣрнонатріевая соль сильно поглощаетъ кристаллизаціонную воду, отнимая ее у азотной кислоты, которая въ безводномъ состояніи и подъ вліяніемъ высокой температуры распадается на окись азота и азотистую кислоту. Сверхъ того, растворъ двусѣрнонатріевой соли вообще обладаетъ свойствомъ пѣниться при сильномъ нагрѣваніи, отпуская поглощенную воду только постепенно и съ трудомъ, въ парообразномъ состояніи.

2. Приготовленіе изъ простой азотной кислоты. Самый дешевый и удобный способъ получить чистую азотную кислоту, заключается въ фракціонированной перегонкѣ простой кислоты, имѣющей уд. вѣсъ не менѣе 1,35—1,42. Гидратъ азотной кислоты HNO_3 имѣетъ уд. вѣсъ 1,53 и перегоняется уже при температурѣ 86—89°, но разлагается при этомъ отчасти на азотноватую кислоту, кислородъ и воду. Первый гидратъ азотной кислоты (т. е. полуторогидратъ $= 2\,HNO_3 + 3\,H_2O$) содержитъ 70% азотной кислоты (HNO_3) и имѣетъ уд. вѣсъ около 1,42. Точка кипѣнія этого гидрата находится при 123° и при перегонкѣ кислоты не происходитъ разложенія. При перегонкѣ кислоты, слабѣе чѣмъ 70%, въ началѣ преимущественно перегоняется водянистая кислота, пока остатокъ въ ретортѣ не приблизится къ первому гидрату, послѣ чего точка кипѣнія останавливается на 123° и перегоняется опять 70%-ный гидратъ азотной кислоты $= 2\,HNO_3 + 3\,H_2O$. Если кислота содержитъ хлоръ, азотноватую кислоту, даже іодъ, а эти примѣси всегда находятся въ крѣпкой водкѣ, полученной изъ чилійской селитры, то упомянутыя вещества выдѣляются вначалѣ частью въ парообразномъ видѣ, частью перегоняются вмѣстѣ со слабой кислотою; окончательно онѣ вытѣсняются только тогда, когда точка кипѣнія достигла приблизительно 120°. При этой температурѣ перегоняется чистая азотная кислота. Если перегонку продолжаютъ до тѣхъ поръ, пока въ ретортѣ остается уже сухая масса, и въ крѣпкой водкѣ были примѣси сѣрной кислоты, то понятно, что и сѣрная кислота переходитъ въ перегонъ. Свободная сѣрная кислота, впрочемъ, связывается прибавленіемъ къ крѣпкой водкѣ нѣсколькихъ процентовъ каліевой селитры.

Чтобы получить чистую азотную кислоту повторною перегонкою простой, поступаютъ слѣдующимъ образомъ: въ реторту, вставленную въ песчаную баню, наливаютъ до $^2/_3$ емкости крѣпкой водки, насыпая предварительно въ реторту около 3 g. мелкой каліевой селитры на каждый литръ взятой кислоты, подставляютъ колбу въ видѣ пріемника, какъ указано въ рис. 21 на стр. 102, и нагрѣваютъ до слабаго кипѣнія. Такъ какъ здѣсь перегоняется кислота, содержащая много воды, то дѣлается обязательнымъ безпрерывное охлажденіе пріемника. Съ повышеніемъ температуры въ ретортѣ собираются надъ кислотою бурокрасные пары изъ хлора и хлорноватой кислоты, перегоняющіеся вмѣстѣ съ парами азотной кислоты при дальнѣйшемъ нагрѣваніи и сгущающіеся въ пріемникѣ. Когда температура кипящей кислоты достигаетъ приблизительно 120°, то все количество хлора и азотноватой кислоты уже выдѣлилось, пары въ ретортѣ мало-по-малу дѣлаются свѣтлѣе и, наконецъ, совершенно обезцвѣчиваются. При приближеніи этого момента колба замѣняется другою, причемъ одновременно впускаютъ нѣсколько капель перегонявшейся кислоты въ широкую реактивную трубочку, въ которой уже налиты нѣсколько капель раствора азотносеребряной соли, разбавленнаго 5 ccm. перегнанной воды. Въ томъ случаѣ, если перегонъ даетъ слабую муть, продолжаютъ перегонку еще 10 минутъ, и повторяютъ испытаніе. Когда переходящая кислота оказывается совершенно свободною отъ хлора, то замѣняютъ пріемникъ опять другою, чистою колбою и продолжаютъ перегонку, при сильномъ охлажденіи, до тѣхъ поръ, пока въ ретортѣ не останется около $^1/_6$ кислоты, взятой для очистки. Такимъ способомъ получаютъ болѣе чѣмъ $^2/_3$ чистой кислоты, уд. вѣса приблизительно въ 1,38, причемъ переходящая въ началѣ кислота, а также и послѣдняя шестая часть употребляются опять какъ простая кислота. Двукратная перемѣна пріемника во время перегонки обязательна даже въ такомъ случаѣ, если при первой пробѣ кислота оказалась свободною отъ хлора, для того, чтобы быть увѣреннымъ въ томъ, что, прежде чѣмъ собирать чистую кислоту, весь хлоръ удаленъ. Если простая кислота содержитъ свободный іодъ, то и онъ переходитъ вмѣстѣ съ хлоромъ и парами азотноватой кислоты. Не безполезно оставить $^1/_6$ кислоты въ ретортѣ, такъ какъ при продолженіи перегонки азотная кислота дѣлается крѣпче и можетъ легко при этомъ распадаться на кислородъ и азотноватую кислоту. Въ такомъ случаѣ присутствующая іодноватая кислота можетъ, расплавляясь, образовать іодъ, который попадаетъ въ кислоту, въ послѣднюю часть перегона.

Перегонка изъ песчаной бани происходитъ очень равномѣрно; кислота кипитъ плавно и спокойно. Нѣкоторые рекомендуютъ произвести перегонку надъ открытымъ огнемъ, причемъ ставятъ наполненную реторту на желѣзное кольцо (рис. 31), помѣщенное

на жаровнѣ. Между ретортою и кольцомъ находятся въ трехъ или четырехъ мѣстахъ кусочки проволочной ткани, предохраняющіе стѣнки реторты отъ непосредственнаго давленія кольца. При очень медленномъ повышеніи температуры, отапливая углемъ, содержимое реторты приводится въ кипѣніе. Этотъ способъ пригоденъ только въ рукахъ опытнаго и осторожнаго работника; онъ не столь безопасенъ, какъ нагрѣваніе въ песчаной банѣ.

При химическихъ работахъ съ веществами, легко воспламеняющимися и горючими, или которыя при вдыханіи угрожаютъ здоровью и жизни, всегда предпочитается тотъ способъ, который представляетъ менѣе опасности, даже въ такомъ случаѣ, если черезъ это работа обходится немного дороже. Въ данномъ случаѣ требуется только незначительный излишекъ топлива.

Если подвергаютъ повторной перегонкѣ болѣе слабую азотную кислоту, то результатъ оказывается менѣе благопріятнымъ. Между тѣмъ, какъ при употребленіи азотной кислоты уд. в. 1,35, уже послѣ первой пятой части переходитъ кислота, не содержащая хлора, подобный же результатъ получается при употребленіи болѣе слабой кислоты, имѣющей уд. в. ниже 1,3, только послѣ отгонки около двухъ пятыхъ матеріала.

Рис. 31.

При приготовленіи чистой азотной кислоты въ фармацевтической лабораторіи, 12 фунтовъ кислоты, приблизительно 1,200 уд. вѣса стоятъ: изъ простой крѣпкой водки—70 коп., изъ очищенной каліевой селитры—1 р. 10 коп., изъ очищенной натріевой селитры—1 руб., изъ чистой натріевой селитры—1 р. 60 коп., не считая времени и работы. Одинъ фунтъ чистой азотной кислоты уд. вѣса 1,20 можно купить у дрогиста за 20 коп. Къ этой цѣнѣ слѣдуетъ прибавить еще стоимость стклянки съ притертою пробкою и провоза, такъ что фунтъ обходится приблизительно въ 25 коп., тогда какъ при приготовленіи въ собственной лабораторіи то же самое количество обходится, въ крайнемъ случаѣ, въ 12 коп. Слѣдовательно работа можетъ быть произведена не безъ выгоды.

Очистка перегона отъ азотноватой кислоты. Полученный тѣмъ или другимъ способомъ перегонъ всегда содержитъ немного азотноватой кислоты и имѣетъ вслѣдствіе того желтоватый цвѣтъ. Для устраненія послѣдняго, перегонъ смѣшиваютъ съ $^1/_3$ своего объема перегнанной воды, или до потребнаго уд. вѣса, вставляютъ колбу въ песчаную баню такъ, чтобы шейка находилась въ наклонномъ положеніи (чтобы облегчить удаленіе газовъ) и нагрѣваютъ до 110° до тѣхъ поръ, пока содержимое колбы не сдѣлается совершенно безцвѣтнымъ, и 5 ccm. его, разбавленные 5 ccm. воды, болѣе не обезцвѣчиваютъ 2 капли раствора марганцовокаліевой соли.

Установленіе для кислоты требуемаго удѣльнаго вѣса. Установленіе требуемаго Фармакопеею уд. вѣса, разбавленнаго водою и освобожденнаго нагрѣваніемъ отъ примѣшанной азотноватой кислоты, перегона производится извѣстнымъ способомъ. Опредѣляютъ уд. вѣсъ остывшей до 15° С. кислоты и вычисляютъ необходимое для разведенія количество воды при помощи помѣщенной ниже таблицы. Положимъ, что былъ опредѣленъ уд. вѣсъ кислоты при 15 С. въ 1,284. Подобная кислота содержитъ 45% HNO_3. Абсолютный вѣсъ кислоты равняется 2200 g. Количество воды для разбавленія до содержанія 32,5% кислоты вычисляется при помощи тройнаго правила:

$$32{,}5 : 45 \quad = \quad 2200 : 3046.$$

Слѣдовательно, данные 2200 g. кислоты разбавляются до вѣса 3046 g. или прибавляютъ къ нимъ 846 g. перегнанной воды.

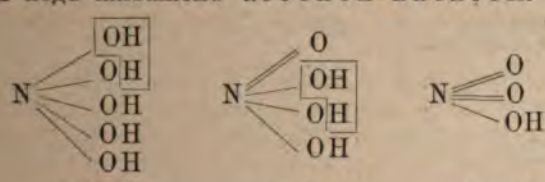
Примѣненіе остатковъ отъ производства азотной кислоты. Остатокъ, получаемый при употребленіи азотнонатріевой соли, пригоденъ только для дезинфекціонныхъ цѣлей (см. соляную кислоту стр. 104). Остывшую реторту наполняютъ водою и вставляютъ отверстіемъ внизъ въ деревянный сосудъ съ водою. См. рис. 23.

Остатокъ послѣ каліевой селитры не безполезенъ, такъ какъ онъ безъ малѣйшаго затрудненія перерабатывается на двусѣрнокаліевую соль. Его растворяю-

тройномъ количествѣ воды, обливая три или четыре раза приблизительно равнымъ съ остаткомъ количествомъ воды, причемъ нагрѣваютъ въ песчаной банѣ почти до кипѣнія, сливаютъ растворенную часть въ подогрѣтый глиняный горшокъ и повторяютъ обливаніе водою, нагрѣваніе и сливаніе растворенаго. Горячій растворъ сливается сквозь фильтръ (покрытую фильтровочною бумагою колаторку), чтобы его освободить отъ сѣрносвинцовой соли, попавшей въ препаратъ изъ сѣрной кислоты, смѣшивается, еще теплый, съ $^1/_2$ или $^1/_3$ объема спирта, оставляется въ покоѣ на двое сутокъ и по временамъ помѣшивается. Кристаллическій порошокъ, состоящій изъ чистой двусѣрнокаліевой соли, собираютъ на колаторку, смѣшиваютъ съ 30% спиртомъ, помѣщаютъ въ воронку, въ которой его промываютъ тѣмъ же спиртомъ, пока стекающая жидкость не будетъ болѣе имѣть кислой реакціи и просушиваютъ, наконецъ, въ водяной банѣ. Собранныя спиртныя жидкости насыщаются известковымъ молокомъ, сливаются съ выдѣлившагося гипса и отдѣляется спиртъ перегонкою. Изъ 10 ч. каліевой селитры получается, такимъ образомъ, почти 8 ч. очень чистой двусѣрнокаліевой соли.

Остатки въ ретортѣ и первая часть перегона, содержащая хлоръ, которые собираются при полученіи чистой азотной кислоты изъ крѣпкой водки, сливаютъ вмѣстѣ и употребляютъ, какъ простую кислоту. Только въ томъ случаѣ можно первую часть перегона употреблять для приготовленія хлорнаго желѣза, если кислота была свободна отъ іода.

Теорія. Происходящая отъ пятиатомнаго азота орто-кислота $N(OH)_5$ неизвѣстна; также неизвѣстно и соотвѣтствующее этой кислотѣ соединеніе NO_4H_3, лишенное одного пая воды (оно было бы аналогично фосфорной кислотѣ PO_4H_3). За то извѣстна, лишенная еще одного пая H_2O, кислота NO_3H подъ названіемъ азотной кислоты:



неизвѣстна неизвѣстна азотная кислота.

Въ точномъ смыслѣ слова слѣдуетъ понять подъ названіемъ азотной кислоты только безводное соединеніе NO_3H; но въ обиходной жизни тѣмъ же названіемъ кромѣ того обозначаютъ водные растворы азотной кислоты различной крѣпости.

Чистая безводная азотная кислота HNO_3 (частичн. вѣсъ = 63) представляется какъ безцвѣтная, на воздухѣ сильно дымящаяся жидкость уд. в. 1,530 при 15° С. При нагрѣваніи она начинаетъ кипѣть и разлагаться, принимая темножелтый цвѣтъ и распадаясь отчасти на кислородъ, двуокись азота и воду.

Содержащій около 70% HNO_3 гидратъ азотной кислоты, имѣющій формулу $2HNO_3 + 3H_2O$ кипитъ, не разлагаясь, при 123° С. Изъ этого слѣдуетъ:

1. что болѣе концентрированная кислота перегоняется, только отчасти разлагаясь, до тѣхъ поръ, пока процентное содержаніе оставшейся въ ретортѣ части кислоты не достигнетъ 70% HNO_3, послѣ чего перегоняется упомянутый гидратъ, не разлагаясь;
2. что при перегонкѣ болѣе слабой кислоты, вначалѣ переходитъ сильно разведенная кислота, пока содержимое колбы не получитъ концентрацію 70% HNO_3, послѣ чего опять переходитъ упомянутый гидратъ.

При нагрѣваніи безводной азотной кислоты, она, какъ уже сказано, подвергается разложенію, а именно, на двуокись азота, воду и кислородъ,

$$\underset{\text{азотная кислота}}{2\,HNO_3} = \underset{\text{двуокись азота}}{2\,NO_2} + H_2O + \underset{\text{кислородъ}}{O}$$

что становится виднымъ черезъ появленіе желтаго окрашиванія, или желтыхъ паровъ. Подобное же разложеніе наступаетъ уже подъ вліяніемъ солнечныхъ лучей, вслѣдствіе чего и вначалѣ безцвѣтная азотная кислота принимаетъ постепенно желтый цвѣтъ.

Въ химическомъ отношеніи азотная кислота играетъ весьма различную роль. Во первыхъ, она представляется, какъ кислота, и такъ какъ она имѣетъ одинъ H-атомъ, какъ одноосновная кислота.

Съ основаніями она образуетъ соли, за исключеніемъ нѣкоторыхъ основныхъ солей, въ большинствѣ случаевъ нормальныя, соотвѣтствующія формулѣ $NO_3\,M$, гдѣ **M** обозначаетъ одно-эквивалентный атомъ металла.

Азотнокислыя соли щелочей распадаются при накаливаніи на кислородъ и соли азотистой кислоты:

$$\underset{\text{азотнонатріевая соль}}{Na\,NO_3} = \underset{\text{азотистонатріевая соль}}{Na\,NO_2} + \underset{\text{кислородъ}}{O}$$

$$\underset{\text{азотнокаліевая соль}}{K\,NO_3} = \underset{\text{азотистокаліевая соль}}{K\,NO_2} + \underset{\text{кислородъ}}{O}$$

(азотноамміачная соль даетъ при нагрѣваніи закись азота: $NO_3NH_4 = 2\,H_2O + N_2O$).

Азотнокислыя соли щелочныхъ земель и тяжелыхъ металловъ распадаются при нагрѣваніи на низшія окислы азота и на окиси, напр.

$$\underset{\text{азотнонатріевая соль}}{Ba\,(NO_3)_2} = 2\,NO_2 + O + \underset{\text{окись барія}}{Ba\,O}$$

$$\underset{\text{азотнортутная соль}}{Hg\,(NO_3)_2} = 2\,NO_2 + O + \underset{\text{окись ртути}}{Hg\,O}$$

$$\underset{\text{азотномѣдная соль}}{Cu\,(NO_3)_2} = 2\,NO_2 + O + \underset{\text{окись мѣди.}}{Cu\,O}$$

Образованіе солей азотной кислоты происходитъ или такъ, что соотвѣтствующая окись или гидратъ окиси растворяются въ азотной кислотѣ,—въ такомъ случаѣ получается простое соединеніе основанія съ кислотою при выдѣленіи воды, напр.:

$$\underset{\text{окись мѣди}}{Cu\,O} + 2\,(H\,NO_3) = \underset{\text{азотномѣдная соль}}{Cu\,(NO_3)_2} + H_2O$$

или же азотная кислота дѣйствуетъ прямо на соотвѣтствующій металлъ, при чемъ одною частью кислоты металлъ сперва окисляется и образованная окись превращается въ азотнокислую соль.

$$\underset{\text{мѣдь}}{Cu} + \underset{\text{азотная кислота}}{2\,H\,NO_3} = \underset{\text{окись мѣди}}{Cu\,O} + H_2O + \underset{\text{двуокись азота}}{2\,NO_2}$$

$$2\,Cu\,O + 2\,H\,NO_3 = H_2O + Cu\,(NO_3)_2.$$

Подобнымъ образомъ азотная кислота растворяетъ всѣ металлы, за исключеніемъ платины и золота.

Со спиртами азотная кислота, какъ и всякая кислота, образуетъ сложные эѳиры. Послѣдніе получаются дѣйствіемъ крѣпкой азотной кислоты на спирты на холодѣ, въ присутствіи крѣпкой сѣрной кислоты.

Болѣе важные эѳиры азотной кислоты, напр.:

Этиловый эѳиръ азотной кислоты $C_2H_5 . NO_3$, очень взрывчатый.

Глицериновый эѳиръ азотной кислоты, тринитроглицерин $C_3H_5(NO_3)_3$, очень взрывчатый.

Целлюлозный эѳиръ азотной кислоты, напр., тринитроцеллюлоза $= C_6H_7O_2(NO_3)_3 =$ коллоксилинъ, т. е. гремучая вата; взрывчатый.

Далѣе, важнымъ свойствомъ азотной кислоты является ея способность дѣйствовать какъ окисляющее средство. Чтобы выяснить себѣ окисляющее дѣйствіе азотной кислоты, слѣдуетъ припомнить, что съ азотомъ образуются слѣдующіе окислы и гидраты кислотъ:

N	азотъ	
N_2O	закись азота	—
(N_2O_2)	окись азота *)	—
N_2O_3	азотистый ангидридъ.	HNO_2 азотистая кислота.
(N_2O_4)	азотноватый ангидридъ **)	—
N_2O_5	азотный ангидридъ.	HNO_3 азотная кислота.

Потомъ, надо себѣ представить, что азотная кислота HNO_3 состоитъ изъ ангидрида N_2O_5 и воды H_2O. При этомъ мы имѣемъ въ азотной кислотѣ ту степень окисленія азота, которая содержитъ больше другихъ кислорода. Въ такомъ случаѣ совершенно понятно, что ангидридъ азотной кислоты (или кислота) при благопріятныхъ условіяхъ выдѣляетъ часть своего кислорода, что можетъ происходить именно при дѣйствіи солнечнаго свѣта, или при нагрѣваніи, или при соприкосновеніи съ веществами, имѣющими со своей стороны потребность соединяться съ кислородомъ, напр., съ сѣрнистою кислотою, фосфоромъ, фосфористою кислотою, мышьяковистою кислотою и т. д. Въ такомъ случаѣ азотная кислота отдаетъ часть своего кислорода и дѣйствуетъ въ видѣ окислителя.

Сама азотная кислота черезъ потерю кислорода переходитъ въ такъ наз. низшіе окислы азота, смотря по обстоятельствамъ, въ N_2O_4, $N_2O_3[N_2O_2]$ и N_2O, даже въ азотъ N. Обыкновенно она раскисляется до окиси азота $NO[N_2O_2]$, представляющей безцвѣтный газъ, который съ кислородомъ воздуха сейчасъ же образуетъ двуокись азота NO_2 (азотноватую кислоту $N_2O_4 = 2NO_2$), тяжелый, бурожелтый газъ. Такъ какъ кромѣ того и N_2O_3 и $N_2O_4(=NO_2)$ является въ видѣ бурожелтыхъ газовъ, то появленіе подобнаго цвѣта при реакціяхъ съ азотною кислотою всегда служитъ доказательствомъ, что азотная кислота производитъ окисленіе, причемъ сама превращается въ низшіе окислы азота.

Азотную кислоту употребляютъ, какъ окислителя, преимущественно тогда, когда продуктъ окисленія не летучъ, такъ чтобы его потомъ легко можно было отдѣлить отъ летучей азотной кислоты и ея летучихъ видоизмѣненій, напр. при окисленіи солей закиси желѣза въ соли окиси, при окисленіи фосфора въ фосфорную кислоту, мышьяковистой кислоты въ мышьяковую кислоту и т. д.

Подобнымъ же образомъ азотная кислота окисляетъ многочисленныя органическія вещества; напр., она превращаетъ алкоголи и альдегиды въ кислоты. Но къ производнымъ бензола она имѣетъ совершенно своеобразное отношеніе.

Эти послѣднія азотная кислота при подходящихъ условіяхъ (большею частію на холодѣ) не окисляетъ, а нитрируетъ, причемъ при отщепленіи воды поступаетъ въ бензольное ядро нитрогруппа $= NO_2$ (остатокъ азотной кислоты). На основаніи этой реакціи получается, между прочимъ, изъ бензола и азотной кислоты нитробензолъ $C_6H_5NO_2$,

$$\underset{\text{бензолъ}}{C_6H_6} + \underset{\text{азотная кислота}}{HNO_3} = \underset{\text{вода}}{H_2O} + \underset{\text{нитробензолъ}}{C_6H_5NO_2}$$

*) Такое нормальное соединеніе пока неизвѣстно; извѣстной намъ окиси азота принадлежитъ половинная формула NO.

**) Диссоціируетъ при обыкновенной температурѣ въ двуокись азота NO_2, а именно $N_2O_4 = 2NO_2$.

изъ фенола и азотной кислоты — тринитрофенолъ $C_6H_2(NO_2)_3 . OH$ или пикриновая кислота:

$$\underset{\text{фенолъ}}{C_6H_5OH} + \underset{\text{азотная кислота}}{3HNO_3} = \underset{\text{вода}}{3H_2O} + \underset{\text{тринитрофенолъ.}}{C_6H_2(NO_2)_3 . OH}$$

Водородъ въ моментѣ выдѣленія дѣйствуетъ на азотную кислоту очень различнымъ образомъ, смотря по роду данныхъ условій: при прибавленіи азотной кислоты къ выдѣляющей водородъ смѣси изъ цинка и сѣрной кислоты (водородъ кислаго происхожденія) получается азотистая кислота. При дѣйствіи олова на разведенную азотную кислоту образуется гидроксиламинъ $NH_2 . OH$.—Но если прибавить азотную кислоту или ея соли къ щелочной смѣси, выдѣляющей водородъ, напр., къ цинку съ натріевымъ щелокомъ или алюминію съ натріевымъ щелокомъ (водородъ щелочнаго происхожденія), то азотная кислота раскисляется въ амміакъ, (послѣднею реакціею фармакопея часто пользуется, чтобы доказать присутствіе солей азотной кислоты въ другихъ соляхъ).

Азотный ангидридъ, пятиокись азота, N_2O_5, получается при дѣйствіи хлорангидрида азотной кислоты NO_2Cl на хлористое серебро:

$$\begin{array}{lll} \text{хлорангидридъ азотной кислоты} & NO_2 & Cl \\ + \text{ хлористое серебро} & NO_3 & Ag \end{array} = Ag\,Cl + N_2O_5$$

или при перегонкѣ безводной азотной кислоты съ фосфорнымъ ангидридомъ:

$$\underset{\text{фосфорный ангидридъ}}{2HNO_3} + P_2O_5 = \underset{\text{метафосфорная кислота}}{2PO_3H} + \underset{\text{азотный ангидридъ.}}{N_2O_5}$$

Онъ образуетъ безцвѣтные, блестящіе кристаллы, но до сихъ поръ еще не нашелъ себѣ практическаго примѣненія.

Свойства азотной кислоты фармакопеи. Какъ уже было сказано, оффицинальная Acidum nitricum purum представляетъ водный растворъ азотной кислоты, содержащій 32,5% HNO_3.

Она представляетъ прозрачную, совершенно безцвѣтную, не дымящуюся на воздухѣ жидкость, уд. в. 1,20, ѣдкаго, кислаго вкуса и своеобразнаго кислаго запаха. Смѣшивается во всѣхъ пропорціяхъ съ водою. Она кипитъ приблизительно при 110°, совершенно улетучиваясь. Синюю лакмусовую бумагу она окрашиваетъ въ красный цвѣтъ, даже въ очень сильно разбавленномъ видѣ. Яичный бѣлокъ ею осаждается уже на холодѣ. При нагрѣваніи (въ концентрированномъ видѣ уже на холодѣ) азотная кислота превращаетъ въ желтую ксантопротеиную кислоту бѣлковыя и подобныя вещества, къ которымъ слѣдуетъ причислить также животную ткань и ногти. Этимъ объясняется желтое окрашиваніе рукъ и ногтей при работѣ съ азотною кислотою! Она растворяетъ или окисляетъ, по крайней мѣрѣ, всѣ извѣстные металлы, за исключеніемъ золота и платины, почему она употребляется для отдѣленія золота отъ серебра.

Изъ реакцій азотной кислоты болѣе важныя слѣдующія:

1. 10 капель анилина растворяютъ въ 50 ccm. разведенной 15% сѣрной кислоты, смѣшиваютъ 0,5 ccm. (8 капель) этого раствора въ фарфоровой чашечкѣ съ 1 ccm. крѣпкой сѣрной кислоты и прибавляютъ каплю азотной кислоты: получается розовая окраска.

2. По прибавленіи къ раствору бруцина въ крѣпкой сѣрной кислотѣ нѣсколькихъ капель раствора, содержащаго азотную кислоту, получается розовое окрашиваніе (Reichardt). Чувствительность 1: 100,000. Подобную, но менѣе чувствительную реакцію даетъ морфій.

3. Растворяютъ крупинку *дифениламина* въ крѣпкой сѣрной кислотѣ и прибавляютъ сильно разбавленный водный растворъ азотной кислоты: получается красивое голубое окрашиваніе. (Оно можетъ получаться также и черезъ другія окисляющія вещества).

4. Смѣшиваютъ *растворъ индиго* съ крѣпкою сѣрною кислотою и прибавляютъ немного раствора, содержащаго азотную кислоту: растворъ индиго обезцвѣчивается, или превращается въ желтый цвѣтъ (вслѣдствіе образованія изатина). (Реакція получается также другими окислителями, напр.: хлоромъ, хлорноватою кислотою, даже на холодѣ.

5. Если азотная кислота не очень разбавлена, то ее можно узнать тѣмъ, что при нагрѣваніи съ чистою мѣдью, *на воздухѣ*, мѣдь растворяется въ голубую жидкость, причемъ выдѣляются желтокрасные пары двуокиси азота NO_2.

Въ отсутствіи воздуха получается въ началѣ безцвѣтная *окись азота* NO, которая, поглощая кислородъ изъ воздуха, переходитъ въ двуокись азота NO_2 (-азотноватую кислоту N_2O_4): $NO + O = NO_2$.

Эта реакція представляетъ *самое важное* и неоспоримое доказательство присутствія азотной кислоты. Намъ неизвѣстна другая кислота (за исключеніемъ азотистой кислоты), которая давала бы желтокрасные пары при нагрѣваніи съ мѣдью въ присутствіи воздуха и кислорода. Небольшія количества азотной кислоты узнаются этимъ путемъ еще тѣмъ, что азотную кислоту превращаютъ въ окись азота кипяченіемъ съ соляною кислотою и хлористымъ желѣзомъ, *въ отсутствіи воздуха*; окись азота собираютъ надъ растворомъ ѣдкаго натра и потомъ впускаютъ воздухъ или кислородъ, причемъ безцвѣтный газъ долженъ давать бурые пары.

6. Если смѣшиваютъ въ пробирной трубочкѣ немного жидкости, содержащей азотную кислоту, съ 2—3 ccm. *раствора желѣзнаго купороса* (см. реактивы) и прибавляютъ при помощи пипетки, опущенной до дна пробирки, приблизительно двойное количество крѣпкой сѣрной кислоты такъ, чтобы образовалось 2 слоя, то въ мѣстѣ прикосновенія обѣихъ жидкостей образуется бурое окрашиваніе въ видѣ кольца. Бурое окрашиваніе производится соединеніемъ сѣрножелѣзистой соли съ окисью азота ($FeSO_4 + NO$). Окись азота происходитъ изъ азотной кислоты, при дѣйствіи на нее сѣрножелѣзистой соли, которая при этомъ отчасти окисляется въ сѣрножелѣзную соль:

$$\underset{\text{сѣрножелѣзистая соль}}{6\,FeSO_4} + \underset{\text{азотная кислота}}{2\,HNO_3} + \underset{\text{сѣрная кислота}}{3\,H_2SO_4} = \underset{\text{сѣрножелѣзная соль}}{3\,Fe_2(SO_4)_3} + \underset{\text{окись азота}}{2\,NO} + \underset{\text{вода}}{4\,H_2O}$$

7. *Марганцовокаліевая соль* азотною кислотою не возстановляется. Отличительная реакція отъ азотистой кислоты, которая марганцовокаліевую соль моментально возстановляетъ на холодѣ.

Удѣльный вѣсъ водной азотной кислоты различной концентраціи

при 15° C. (по J. Kolb).

Проц. HNO_3.	Удѣльн. вѣсъ.	Проц. HNO_3.	Удѣльн. вѣсъ.	Проц. HNO_3.	Удѣльн. вѣсъ.	Проц. HNO_3.	Удѣльн. вѣсъ.	Проц. HNO_3.	Удѣльн. вѣсъ.
100,00	1,530	85,00	1,478	67,00	1,410	52,33	1,331	32,00	1,198
99,84	1,530	84,00	1,474	66,00	1,405	50,99	1,323	31,00	1,192
99,72	1,530	83,00	1,470	65,07	1,400	49,97	1,317	30 00	1,185
99,52	1,529	82,00	1,467	64,00	1,395	49,00	1,312	29,00	1,179
97,89	1,523	80,96	1,463	63,59	1,393	48,00	1,304	28,00	1,172
97,00	1,520	80,00	1,460	62,00	1,386	47,18	1,298	27,00	1,166
96,00	1,516	79,00	1,456	61,21	1,381	46,64	1,295	25,71	1,157
95,27	1,514	77,66	1,451	60 00	1,374	45,00	1,284	23,00	1,138
94,00	1,509	76,00	1,445	59,59	1,372	43,53	1,274	20,00	1,120
93,01	1,506	75,00	1,442	58,88	1,368	42,00	1,264	17,47	1,105
92,00	1,503	74,01	1,438	58,00	1,363	41,00	1,257	15,00	1,089
91,00	1,499	73,00	1,435	57 00	1,358	40,00	1,251	13,00	1,077
90,00	1,495	72,39	1,432	56,10	1,353	39,00	1,244	11,41	1,067
89,56	1,494	71,24	1,429	55,00	1,346	37,95	1,237	7,22	1,045
88,00	1,488	69,96	1,423	54,00	1,341	36,00	1,225	4,00	1,022
87,45	1,486	69,20	1,419	53,81	1,339	35 00	1,218	2,00	1,010
86,17	1,482	68,00	1,414	53,00	1,335	33,86	1,211		

Испытаніе. Какъ реакціи для опредѣленія тождества фармакопея приводитъ:

1) что при нагрѣваніи съ мѣдными стружками выдѣляются желтокрасные пары азотноватой кислоты, при чемъ получается голубой растворъ азотномѣдной соли. Въ пробирную трубочку помѣщаютъ нѣсколько чистыхъ стружекъ металлической мѣди, прибавляютъ около 5 ccm. азотной кислоты и нагрѣваютъ очень осторожно надъ небольшимъ пламенемъ. Въ скоромъ времени выдѣляются темнокрасные пары и жидкость принимаетъ голубой цвѣтъ.

$$3\,Cu_2 + 16\,H_2NO_3 = \underset{\text{азотнокѣдная соль}}{6\,Cu(NO_3)_2} + 8\,H_2O + \underset{\text{окисъ азота.}}{4\,NO}$$

Вначалѣ образуется безцвѣтная окись азота, которая подъ вліяніемъ воздуха переходитъ въ темную двуокись азота NO_2 (см. стр. 141).

2) Въ 2—3 g. воды, съ прибавленіемъ капли азотной кислоты, растворяютъ 0,5 g. желѣзнаго купороса, потомъ осторожно прибавляютъ 2 g. крѣпкой сѣрной кислоты, при чемъ, въ мѣстѣ соприкосновенія обѣихъ жидкостей образуется бурое окрашиваніе въ видѣ кольца (подробности см. стр. 143).

Испытаніе на чистоту простирается на опредѣленіе совершенной летучести, отсутствія металловъ, хлора, сѣрной кислоты, іода и іодноватой кислоты, желѣза, а также на провѣрку уд. в. и требуемаго содержанія азотной кислоты.

1) Азотная кислота должна быть прозрачная, безцвѣтная, при нагрѣваніи совершенно летучая, уд. вѣса 1,20 при 15° C. Для опредѣленія летучести выпариваютъ въ чистой платиновой чашкѣ, въ водяной банѣ, 10—20 ccm. азотной кислоты подъ хорошей тягой, или 10—20 капель на гладкомъ часовомъ стеклышкѣ. Не должно замѣчаться остатка, даже при разсматриваніи помощью лупы.

2) Разбавленная водою кислота (1 : 5) не должна измѣниться по прибавленіи сѣроводородной воды. (Темное окрашиваніе указываетъ на металлы, напр. свинецъ, мѣдь, но въ столь крѣпкой кислотѣ слѣды упомянутыхъ металловъ легко ускользаютъ отъ наблюденія). Такой же растворъ кислоты не долженъ

3) измѣниться отъ раствора азотносеребряной соли. Слѣдовательно, азотная кислота не должна содержать хлора. Бѣлая муть указываетъ на примѣси хлора или іода. Предписанное разбавленіе кислоты необходимо по той причинѣ, что крѣпкая азотная кислота растворяетъ немного хлористаго серебра. Въ томъ же растворѣ (1 : 5)

4) не должно появляться мути отъ прибавленія азотнобаріевой соли въ продолженіи 5 минутъ. Этимъ, значитъ, допускаются слѣды сѣрной кислоты. Предписанное разбавленіе кислоты необходимо въ виду того, что азотнобаріевая соль трудно растворяется въ азотной кислотѣ, вслѣдствіе чего при прибавленіи раствора азотнобаріевой соли къ крѣпкой азотной кислотѣ можетъ получиться осадокъ азотнобаріевой соли.

5) Разбавляютъ 3 ccm. азотной кислоты 6 ccm. воды, прибавляютъ около 2 ccm. хлороформа и взбалтываютъ; хлороформъ не долженъ принимать фіолетоваго цвѣта (отъ присутствія свободнаго іода). Наблюденіе производится надъ кускомъ бѣлой бумаги. Если хлороформъ остается послѣ неоднократнаго взбалтыванія безцвѣтнымъ, то осторожно

опускаютъ въ пробирку, которая держится въ наклонномъ положеніи, кусочекъ цинка или олова такъ, чтобы часть послѣдняго находилась въ кислотѣ надъ хлороформомъ; затѣмъ оставляютъ на 10 минутъ, осторожно взбалтывая. И въ такомъ случаѣ не должно происходить фіолетоваго окрашиванія хлороформа, которое указываетъ на присутствіе іодноватой кислоты. Послѣдняя раскисляется выдѣляющимся водородомъ въ іодистоводородную кислоту, которая съ іодноватою кислотою перемѣщаются, образуя свободный іодъ:

1. $JO_3H + 6H = 3H_2O + JH$
іодноватая кислота. іодистый водородъ

2. $JO_3H + 5HJ = 3H_2O + 3J_2$
іодноватая кислота. іодистый водородъ. іодъ.

6) Къ 10 ccm. разбавленной водою (1 : 10) азотной кислоты прибавляютъ 8 капель (0,5 g.) раствора желтой кровяной соли, при чемъ не должно происходить тотчасъ же синяго окрашиванія. Синее окрашиваніе или происходящій тотчасъ же синій осадокъ (берлинская синь) указываютъ на присутствіе солей окиси желѣза (азотножелѣзной соли $Fe_2(NO_3)_6$. Если окрашиваніе или осадокъ происходятъ только по истеченіи нѣкотораго времени, то на нихъ не обращаютъ вниманія, такъ какъ они, по всей вѣроятности, имѣютъ причиною разложеніе желѣзистосіанистаго калія кислородомъ воздуха.

7) 6,3 g. азотной кислоты требуютъ для нейтрализаціи 32,5 ccm. нормальнаго раствора ѣдкаго кали. Такъ какъ перемѣщеніе между азотною кислотою и ѣдкимъ кали происходитъ по слѣдующему уравненію:

$$\underset{63}{HNO_3} : \underset{56}{KOH} = H_2O + KNO_3$$

то 1 ccm. нормальнаго раствора кали (содержащій 0,056 g. KOH) нейтрализуетъ ровно 0,063 g. азотной кислоты, изъ чего слѣдуетъ, что каждый потребный 1 ccm. нормальнаго раствора соотвѣтствуетъ непосредственно 1% HNO_3 въ 6,3 g. испытуемой азотной кислоты, а израсходованные 32,5 ccm. такому же процентному содержанію данной кислоты. Для производства опредѣленія взвѣшиваютъ точно 6,3 g. кислоты, имѣющей температуру 15° C., въ колбочку, прибавляютъ около 50 ccm. воды и 3—4 капли раствора фенолфталеина и впускаютъ изъ бюретки нормальный растворъ ѣдкаго кали, пока появляющееся красное окрашиваніе не подержится по крайней мѣрѣ 2—3 минуты.

Сохраненіе. Азотная кислота принадлежитъ къ кислотамъ, которыя сохраняются съ предосторожностью (списокъ Б.). Сверхъ того она помѣщается въ стклянкахъ съ стеклянными притертыми пробками, потому что простая пробка ею очень скоро разрушается. Сохраненіе производится въ прохладномъ мѣстѣ, защищенномъ отъ непосредственнаго дѣйствія солнечныхъ лучей, потому что, какъ уже сказано, азотная кислота въ прямомъ солнечномъ свѣтѣ разлагается, окрашиваясь въ желтый цвѣтъ. Вслѣдствіе образованія азотноватой кислоты пожелтѣвшая азотная кислота обезцвѣчивается опять нагрѣваніемъ въ водяной банѣ. Далѣе, кислоту слѣдуетъ защищать отъ пыли, которая также можетъ произвести разложеніе.—При полученіи чистой азотной кислоты въ баллонахъ, ее слѣдуетъ сейчасъ же разливать въ стклянки, емкости отъ 10—15 фунтовъ. Стклянки наполняются до $^9/_{10}$ своего объема, чтобы кислота имѣла возможность расшириться, не разрушая посуды или выбрасывая пробку.

Отпускъ азотной кислоты производится въ стклянкахъ съ стеклянными пробками. При болѣе значительныхъ количествахъ послѣднюю замазываютъ еще Cera arborea. Произведенныя азотною кислотою пятна на окрашенной матеріи не удается устранить амміакомъ, такъ какъ красящее вещество окисляется азотною кислотою, напр., индиго въ изатинъ.

Вдыханіе паровъ азотной кислоты въ болѣе значительномъ количествѣ часто не производитъ въ первое время никакого видимаго дѣйствія. Но извѣстны случаи, въ которыхъ хотя въ началѣ не замѣчалось ничего опаснаго, смерть послѣдовала черезъ нѣсколько часовъ, что и служитъ предостереженіемъ отъ вдыханія паровъ азотной кислоты.

Если азотная кислота разливается надъ легко окисляющимися и воспламеняющимися веществами, напр. деревянными стружками, соломою, тряпками и т. п., то легко можетъ произойти самовозгараніе, особенно въ жаркую погоду. Простая и дымящаяся азотная кислоты въ этомъ отношеніи, впрочемъ, гораздо болѣе опасны.

Дѣйствіе и примѣненіе. Внутрь азотная кислота дается при болѣзняхъ печени и почекъ, но рѣдко и въ сильно разведенномъ видѣ (1 : 200). Желудкомъ она переносится, даже сильно разведенная, хуже другихъ кислотъ. Наружно, въ концентрированномъ видѣ, азотная кислота дѣйствуетъ на кожу, какъ сильное прижигающее, вызывая желтый струпъ. Иногда и теперь кислота еще употребляется, преимущественно въ Англіи, для раздражающихъ ножныхъ ваннъ, отъ 30 до 50 g. на ванну, затѣмъ, для помазыванія отмороженныхъ частей (1 Acid. nitric. 10 Aq. Cinnamomi) и въ очень сильномъ разведеніи для перевязки ранъ.

Acidum nitricum solidificatum было предложено Bivallié'емъ для выжиганія раковыхъ опухолей. Для приготовленія препарата, которое производятъ непосредственно передъ примѣненіемъ, нѣсколько шариковъ корпіи обливаютъ, на открытомъ воздухѣ, нѣсколькими каплями азотной кислоты уд. в. приблизительно 1,35 (которую, слѣдовательно, здѣсь можно замѣнить простою кислотою) въ нагрѣтой горячею водою фарфоровой ступкѣ и растираютъ теплымъ пестикомъ до образованія студенистой массы. Полученную такимъ образомъ массу въ продолженіи 15 минутъ прикладываютъ на раковую опухоль и по ея удаленіи рану промываютъ насыщеннымъ растворомъ квасцовъ. Чтобы защитить отъ дѣйствія кислоты здоровую кожу, ее покрываютъ вокругъ опухоли мокрою тряпкою. Утверждали, что описанный способъ прижиганія безболѣзненъ, но на практикѣ это не подтвердилось.

Ради избѣжанія взрыва, не слѣдуетъ азотную кислоту прописывать вмѣстѣ съ глицериномъ, спиртомъ, эѳирными маслами, и всѣми легко окисляющимися веществами.

Въ техникѣ азотная кислота примѣняется въ очень многихъ случаяхъ: какъ реактивъ при анализахъ, для вытравленія по металлу, для полученія азотистыхъ соединеній, нитробензола, пикриновой кислоты, гремучей ваты, пироксилина, нитроглицерина, ляписа и др.

---

*32. Acidum nitricum purum dilutum.

Разведенная чистая азотная кислота. Acide nitrique dilué. Diluted nitric acid.

Rp. Acidi nitrici puri 32,5%.
Aquae destillatae, singulorum partes aequales.
Misceantur.

Жидкость прозрачная, безцвѣтная, при нагрѣваніи летуч[illegible] уд. вѣсъ 1,096, съ содержаніемъ 16,25% азотной кислоты.

Чистая разведенная азотная кислота испытывается такимъ же образомъ, какъ и крѣпкая, № 31.

6,3 g. разведенной азотной кислоты требуютъ, для нейтрализаціи, 16,2 ccm. нормальнаго раствора ѣдкаго кали.

При смѣшеніи крѣпкой азотной кислоты съ водою, которое обыкновенно производится въ небольшомъ количествѣ, слѣдуетъ руководствоваться тѣмъ правиломъ, чтобы ввѣсить въ выполосканный перегнанною водою штанглазъ сперва воду, а потомъ уже прибавить азотную кислоту; въ противномъ же случаѣ пары азотной кислоты легко могутъ проникнуть въ штанглазъ съ Aqua destillata, при чемъ послѣдняя дѣлается непригодною для различныхъ другихъ цѣлей. Вѣрность произведенной смѣси контролируютъ опредѣленіемъ уд. вѣса, который при 15° C. равняется 1,096, что и соотвѣтствуетъ содержанію 16,25% азотной кислоты = HNO_3. —Если требуется опредѣленіе крѣпости посредствомъ титрованія, то 6,3 g. разведенной азотной кислоты должны насыщаться 16,2 ccm. нормальнаго раствора ѣдкаго кали, что опять соотвѣтствуетъ 16,2% — HNO_3.

Сохраняется разведенная азотная кислота въ стклянкѣ съ притертою пробкою, при чемъ фармакопея не требуетъ особыхъ предосторожностей. Не смотря на то, не будетъ излишне, штанглазъ, содержащій разведенную азотную кислоту, снабдить отличительнымъ знакомъ, напр. ×.

Дѣйствіе и **примѣненіе** препарата описаны уже при крѣпкой кислотѣ № 31.—Если азотная кислота прописывается безъ обозначенія крѣпости, то, особенно для внутренняго употребленія, всегда отпускается Acidum nitricum purum dilutum 16,25%.

Высшій обыкновенный пріемъ: 16 капель = 1,0 g.

Высшій суточный пріемъ: 1 драхма = 3,75 g.

Содержаніе безводной кислоты по требованіямъ различныхъ фармакопей бываетъ различное, такъ требуютъ

фармакопея:	уд. вѣсъ	безводной кислоты въ процентахъ.
Сѣверо-Американская	1,059	10
Германская I	1,086—1,089	15
Россійская	1,096	16,25
Англійская	1,101	17,44
Голландская	1,100—1,104	17,6—18,0
Бельгійская	1,12	20,57
Австрійская, Венгерская, Итальянская	1,13	24,818

(Real—Encyclopädie d. ges. Pharmacie I).

33. Acidum phosphoricum.

Acidum orthophosphoricum. Фосфорная или ортофосфорная кислота. Phosphorsäure. Acide phosphorique officinal Goll. Phosphoric acid.

Исторія. Открытіе интересующаго насъ препарата въ концѣ 17 столѣтія было естественнымъ послѣдствіемъ открытія фосфора (1669) и въ то время уже Boyle былъ знакомъ съ нѣкоторыми свойствами открытой имъ фосфорной кислоты. Homberg приготовилъ послѣднюю въ 1712 году сожженіемъ фосфора. Marggraf въ Берлинѣ училъ (1740) впервые выдѣлять фосфоръ изъ солей мочи (Sal urinae nativum, Sal microcosmicum, фосфорно-натріево-амміачная соль). Scheele (1781) указалъ на нее, какъ на составную часть костей, изъ которыхъ онъ ее выдѣлилъ, хотя еще довольно сложнымъ путемъ. Wiegleb (аптекарь въ Германіи) насыщалъ (1781) углеамміачною солью добытую изъ костей фосфорную кислоту, калилъ полученную фосфорноамміачную соль и получилъ такимъ путемъ впервые ледяную фосфорную кислоту.

Мѣстонахожденіе въ природѣ. Фосфорная кислота встрѣчается во всѣхъ трехъ царствахъ природы, но только въ соединеніи съ основаніями, и никогда въ свободномъ видѣ. Въ животномъ царствѣ она представляетъ главную составную часть костей, зубовъ въ видѣ кальціевой соли. Далѣе, фосфорная кислота находится въ мясѣ, а также и во всѣхъ животныхъ жидкостяхъ, въ молокѣ, мочѣ, и т. д. Въ растительномъ царствѣ мы встрѣчаемъ фосфорную кислоту въ золѣ всѣхъ растеній, преимущественно въ золѣ сѣмянъ и фруктовъ. Растенія, а черезъ растенія и животныя, получаютъ фосфорную кислоту изъ минеральнаго царства, гдѣ она находится въ соединеніи съ кальціемъ и магніемъ въ почвѣ. Залежи солей фосфорной кислоты встрѣчаются какъ: апатитъ ($3\,Ca_3[PO_4]_2 + CaFl_2$ или $CaCl_2$), фосфоритъ ($Ca_3[PO_4]_2$), вавеллитъ ($2\,Al_2[PO_4]_2 + Al_2[OH]_6 + 9\,H_2O$), вивіанитъ ($Fe_3[PO_4]_2 + 8\,H_2O$), зеленая свинцовая руда ($3\,Pb_3[PO_4]_2 + PbCl_2$), сомбреритъ (гуано, смѣсь кальціевой и алюминіевой солей фосфорной кислоты), копролиты (выдѣленія допотопныхъ животныхъ), струвитъ (амміачно-магніевая фосфорнокислая соль) трифиллинъ (желѣзо литіевая фосфорнокислая соль) и т. д.

Торговые сорта. Въ торговлѣ существуетъ фосфорная кислота подъ названіемъ фосфорной кислоты изъ костей (Acidum phosphoricum ex ossibus), и какъ чистая фосфорная кислота. Послѣдняя помѣщается въ прейсъ-курантахъ дрогистовъ подъ названіемъ Acidum phosphoricum crystallisatum; далѣе, Acidum phosphoricum glaciale (смѣсь пиро- съ метафосфорною кислотою), Acidum phosphoricum purum dilutum 12,5%, Acidum phosphoricum purum (фармакопеи) уд. в. 1,154, наконецъ, Acidum phosphoricum сиропообразная, уд. в. $1{,}70 = 60^0$ Bé.

Приготовленіе производится такимъ образомъ, что выдѣляютъ фосфорную кислоту посредствомъ болѣе сильной кислоты (сѣрной кислоты) изъ ея естественныхъ солей, напр., изъ фосфорнокальціевой соли костей. (Acidum phosphoricum ex ossibus). Но получаемая подобнымъ способомъ фосфорная кислота имѣетъ всегда примѣси кальція и сѣрной кислоты. Добываніе чистой аптечной фосфорной кислоты производится исключительно окисленіемъ желтаго фосфора. Разница существуетъ только въ способахъ, употребляемыхъ для производства окисленія, и объясняются въ нижеслѣдующихъ прописяхъ.

1) Сожженіе фосфора на воздухѣ или въ струѣ кислорода. Чтобы приготовлять этимъ путемъ небольшія количества фосфорной кислоты, помѣщаютъ фосфоръ въ фарфоровой чашкѣ подъ стеклянный колоколъ, открытый конецъ котораго погруженъ въ воду, и зажигаютъ посредствомъ накаленной желѣзной проволоки. Болѣе значительныя количества получаютъ, сжигая фосфоръ въ стеклянныхъ баллонахъ.—Въ сухомъ воздухѣ фосфоръ сгараетъ, образуя

фосфорный ангидридъ, въ присутствіи влаги образуются гидраты упомянутаго ангидрида, описываемые впослѣдствіи (мета-, пиро-, ортофосфорная кислоты).—Такъ какъ обыкновенно въ такихъ случаяхъ не достаетъ кислорода для полнаго окисленія, то образуются всегда незначительныя примѣси фосфористой кислоты, вслѣдствіе чего для окончательнаго превращенія въ фосфорную кислоту производится окисленіе продуктовъ сгоранія при помощи азотной кислоты. Полученный, нечистый ангидридъ фосфорной кислоты растворяется въ водѣ и превращается въ чистую фосфорную кислоту нагрѣваніемъ вмѣстѣ съ азотною кислотою.

2) Acidum phosphoricum per deliquium получается такимъ образомъ: въ воронку, находящуюся на стклянкѣ, кладутъ стеклянныя трубочки (a, b), у которыхъ одинъ конецъ уже другого, длиною 10—12 cm.; въ трубочкахъ находятся палочки фосфора. Воронку и стклянку покрываютъ стекляннымъ колпакомъ, у котораго на верху имѣется отверстіе, или бутылкою съ отшлифованнымъ дномъ. Весь приборъ помѣщается въ тарелку съ водою, съ цѣлью, чтобы фосфоръ всегда находился въ сырой атмосферѣ, и оставляется въ прохладномъ мѣстѣ (въ подвалѣ). При данныхъ условіяхъ происходитъ медленное окисленіе фосфора, продуктъ окисленія стекаетъ въ видѣ маслообразной, почти безцвѣтной жидкости уд. в. 1,185. Но операція можетъ продолжаться нѣсколько мѣсяцевъ, пока не соберется достаточнаго количества кислоты; въ началѣ окисленіе происходитъ довольно скоро, но со временемъ становится очень медленнымъ. Такъ какъ жидкость въ стклянкѣ содержитъ, кромѣ фосфорной, еще фосфористую и фосфорноватую кислоты, то она превращается въ фосфорную кислоту посредствомъ окисленія азотною кислотою (см. далѣе). (Рис. 32).

Рис. 32.

Способъ, основанный на подобныхъ же условіяхъ, Doebereiner измѣнилъ, помѣщая палочки фосфора на слой крупно истолченнаго стекла, такъ, чтобы палочки не прикасались одна къ другой. Стеклянный порошокъ пропитывается водою и все покрывается стекляннымъ колоколомъ.

Но такъ какъ окисленіе фосфора на воздухѣ совершается слишкомъ медленно, то этотъ способъ не имѣетъ значенія уже по практическимъ соображеніямъ.

3) Какъ побочный продуктъ, получается фосфорная кислота при приготовленіи іодистоводородной кислоты по способу Pettenkofer'а. 17 ч. фосфора обливаютъ въ тонкомъ химическомъ стаканѣ холодною, перегнанною водою и прибавляютъ столько горячей воды, чтобы получилось всего воды 420 ч. Теперь прибавляютъ мало-по-малу 35 ч. іода. Послѣ обезцвѣчиванія первоначально бурой жидкости, ее выливаютъ въ другой стаканъ, въ которомъ находятся 255 ч. іода, однакожъ съ той предосторожностью, чтобы нерастворенный фосфоръ остался покрытымъ жидкостью. Находящійся въ слитой жидкости іодистый водородъ растворяетъ значительныя количества іода; растворенію способствуютъ помѣшиваніемъ. Полученный такимъ образомъ бурый растворъ наливается снова на оставшійся фосфоръ, и оставляется на немъ до тѣхъ поръ, пока онъ опять не обезцвѣтится, послѣ чего онъ еще разъ выливается въ другой стаканъ и т. д. Немного фосфора остается нерастворенными въ аморфномъ видѣ. Съ жидкости, профильтрованной сквозь стеклянный порошокъ, отгоняется іодистоводородная кислота, остатокъ нагрѣвается въ фарфоровой чашкѣ надъ открытымъ огнемъ (до 200°) до тѣхъ поръ, пока болѣе не выдѣлится кислыхъ бѣлыхъ паровъ. Послѣ этого прибавляютъ къ немного остывшей жидкости азотную кислоту для окисленія фосфористой кислоты и продолжаютъ операцію, какъ описано подъ № 7. Здѣсь имѣется въ виду, главнымъ образомъ, полученіе іодистоводородной кислоты, не имѣющей значенія для фармацевта, и фосфорная кислота является только какъ побочный продуктъ, почему и этотъ способъ не можетъ претендовать на примѣненіе на практикѣ. Химическій процессъ происходитъ слѣдующій:

1. $P + J_3 = \underset{\text{трехіодистый фосфоръ.}}{PJ_3}$

2. $PJ_3 + 3H_2O = \underset{\text{іодистоводородная кислота}}{3HJ} + \underset{\text{фосфористая кислота.}}{H_3PO_3}$

4) Фосфорная кислота, получаемая изъ золы костей, содержащей 54 — 55% H_3PO_4, не пригодна для фармацевтическихъ цѣлей; она служитъ для приготовленія фосфорнонатріевой соли. Костяная зола обрабатывается крѣпкою сѣрною кислотою въ свинцовыхъ чанахъ. Получается при этомъ сѣрнокальціевая соль (гипсъ) и первичная фосфорнокальціевая соль:

$$Ca_3(PO_4)_2 + 2H_2SO_4 = 2CaSO_4 + CaH_4(PO_4)_2.$$

Осадокъ сѣрнокислой соли отфильтровывается отъ фосфорнокислаго раствора и послѣдній насыщается содою; выдѣлившаяся углекальціевая соль отфильтровывается и къ раствору прибавляется хлористый барій. Теперь выдѣляется фосфорнобаріевая соль, которая, наконецъ, разлагается сѣрною кислотою на сѣрнобаріевую соль и свободную фосфорную кислоту. Этотъ способъ, предложенный Neustadl'омъ, пригоденъ для полученія фосфорной кислоты въ большихъ размѣрахъ, но не годенъ для лабораторнаго производства.

5) Описанный способъ измѣненъ другими такъ, что обрабатываютъ фосфорнокальціевую соль сѣрною кислотою, и смѣшиваютъ растворъ съ щавелевобаріевою солью, или къ раствору прибавляютъ амміакъ, выпариваютъ фильтрованный растворъ фосфорноамміачной соли и накаливаютъ до улетучиванія амміака.

Такимъ образомъ, получается метафосфорная кислота, которая иногда прямо поступаетъ въ торговлю или превращается въ ортофосфорную кислоту растворѐніемъ въ водѣ и нагрѣваніемъ. На сахарныхъ заводахъ часто примѣняется кислота, освобожденная отъ кальція и сѣрной кислоты посредствомъ щавелевобаріевой соли.

6) Markoe предложилъ слѣдующій способъ, требующій, однакожъ, большихъ предосторожностей. Въ объемистую колбу помѣщаютъ 1 ч. фосфора, 1 ч. воды и 6 ч. азотной кислоты (уд. в. 1,42), прибавляютъ нѣсколько капель брома или бромистоводородной кислоты и немного іода. На колбу ставятъ стеклянную воронку, въ которой находится другая маленькая воронка, широкимъ концомъ внизъ. Какъ только начинается реакція, сопровождаемая значительнымъ нагрѣваніемъ, колбу сейчасъ же помѣщаютъ въ объемистую чашку съ водою. На другой день растворъ нагрѣвается въ чашкѣ, отчасти для удаленія галогеновыхъ кислотъ, отчасти для превращенія фосфористой кислоты въ фосфорную. Болѣе 100 g. фосфора не слѣдуетъ брать одновременно для работы (Arch. d. Pharm. 1879. 2 Hälfte S. 164).

Способъ основывается на образованіи бромо-іода, переходящаго при прикосновеніи съ фосфоромъ въ бромистый фосфоръ (преимущественно пятибромистый), который опять разлагается водою на бромистоводородную кислоту и фосфорную кислоту и т. д.

$$PBr_5 + 4H_2O = 5HBr + H_3PO_4.$$

7) Приготовленіе фосфорной кислоты окисленіемъ фосфора посредствомъ азотной кислоты, представляетъ самый простой способъ полученія желаемаго препарата, который можно произвести въ довольно короткое время и, кромѣ того, довольно дешево. Этотъ способъ раздѣляется, какъ вообще всѣ ему подобные, основанные на окисленіи фосфора, на три момента: на раствореніе фосфора, полное окисленіе послѣдняго и освобожденіе полученной фосфорной кислоты отъ мышьяка. Если употреблять не очень крѣпкую азотную кислоту (25-процентную), то при дѣйствіи ея на фосфоръ нѣтъ опасности ни для рабочаго, ни для аппарата. Иначе, разумѣется, происходитъ реакція при употребленіи болѣе крѣпкой кислоты съ содержаніемъ болѣе чѣмъ 30% HNO_3 (уд. вѣса 1,35—1,5). Здѣсь реакція окисленія столь сильна, что фосфоръ поднимается на поверхность жидкости, загорается и, въ такомъ случаѣ, разрушаетъ аппаратъ. Горючій фосфоръ при этомъ разбрасывается въ разныя стороны и пары его наполняютъ помѣщеніе — приключеніе, для рабочаго очень неудобное и при томъ опасное не менѣе и для обстановки. Подобный случай устраняется при употребленіи, какъ уже сказано, болѣе слабой кислоты, а именно уд. в. 1,154.

При обливаніи фосфора означенною кислотою, замѣчается по истеченіи нѣсколькихъ часовъ слабое желтое окрашиваніе кислоты; другого дѣйствія не видно. Но при нагрѣваніи, послѣ сплавленія фосфора

поднимаются отъ послѣдняго газовые пузырьки на поверхность жидкости, которые, при встрѣчѣ съ воздухомъ, образуютъ краснобурые пары.

Это явленіе основывается на возстановленіи изъ азотной кислоты окиси азота, переходящей отъ дѣйствія кислорода воздуха въ двуокись азота, въ присутствіи воды и кислорода отчасти въ азотную кислоту, отчасти въ трехокись азота или азотистую кислоту, фосфоръ окисляется вначалѣ въ фосфорноватую, фосфористую и, наконецъ, въ фосфорную кислоту. Часть фосфора улетучивается при 70° въ видѣ паровъ. При собираніи этихъ паровъ въ хорошо охлажденномъ пріемникѣ, въ послѣднемъ получается смѣсь разведенной азотной кислоты, азотистой кислоты, немного двуокиси азота и фосфоръ. Слѣдовательно, выдѣляющіеся пары—ядовиты, и выпуская ихъ на воздухъ, причиняется, сверхъ того, матеріальный убытокъ. По всѣмъ этимъ причинамъ примѣняемый раньше способъ окисленія фосфора азотною кислотою въ открытыхъ сосудахъ долженъ прямо считаться не пригоднымъ.

Описанныя реакціи находятъ объясненіе въ слѣдующихъ уравненіяхъ.

a) $\underset{\text{фосфоръ}}{P_2} + \underset{\text{азотная кислота}}{3\,HNO_3} + \underset{\text{вода}}{H_2O} = \underset{\text{фосфорноватая кислота}}{H_4P_2O_6} + \underset{\text{азотистая кислота}}{HNO_2}$

b) $P_2 + 3\,HNO_3 + 3\,H_2O = \underset{\text{фосфористая кислота}}{3\,H_3PO_3} + 3\,NO$

c) $3\,H_3PO_3 + 2\,HNO_3 = \underset{\text{фосфорная кислота}}{3\,H_3PO_4} + 2\,NO + H_2O$

d) $NO + O = \underset{\text{двуокись азота}}{NO_2}$

e) $2\,NO + O_3 + H_2O = 2\,HNO_3$

f) $2\,NO_2 + H_2O = HNO_3 + \underset{\text{азотистая кислота}}{HNO_2}$

g) $4\,NO_2 + H_2O = 2\,HNO_3 + \underset{\text{трехокись азота}}{N_2O_3}$

h) $3\,NO_2 + H_2O = 2\,HNO_3 + NO.$

Изъ приведенныхъ формулъ видно, что удачное проведеніе окисленія зависитъ отчасти отъ присутствія свободнаго кислорода, отчасти отъ количества воды, принимающихъ участіе при реакціи. При употребленіи очень крѣпкой азотной кислоты химическій процессъ совершается преимущественно въ слѣдующемъ родѣ:

$$P_2 + 5\,HNO_3 + 2\,H_2O = 3\,H_3PO_4 + 5\,NO.$$

Если предполагать, что послѣднее уравненіе означаетъ окончаніе реакціи, то по теоріи требуются для окисленія 100 ч. фосфора 333,3 ч. безводной азотной кислоты $= HNO_3$:

$$P_2 : 5\,HNO_3$$
$$3 \times 31{,}5 = 94{,}5 : 5 \times 63 = 315 = 100 : x\,(x = 333{,}3),$$

или 25-процентной кислоты $4 \times 333{,}3 = 1333{,}2$ части. Но такъ какъ часть кислоты пропадаетъ черезъ улетучиваніе, и такъ какъ въ концѣ операціи имѣется сильно разбавленная азотная кислота, которая вообще производитъ слабое окисляющее дѣйствіе на фосфоръ, даже при нагрѣваніи, то берутъ на 100 ч. фосфора около 1550 до 1630 ч. (25%) азотной кислоты.

При осторожномъ веденіи операціи достаточно этого количества кислоты, чтобы растворить фосфоръ вполнѣ, или до небольшого остатка.

Далѣе, избирается фосфоръ, свободный отъ сѣры, или содержащій только слѣды послѣдней; въ противномъ случаѣ получится фосфорная кислота съ примѣсью сѣрной кислоты, между тѣмъ какъ фармакопея не допускаетъ присутствія послѣдней. Фосфоръ, который при обыкновенной температурѣ (при 15—20° С.). оказывается хрупкимъ, вмѣсто того, чтобы быть вязкимъ при разрѣзываніи его ножницами, содержитъ значительныя примѣси сѣры. Если нѣтъ возможности, пользоваться чистымъ фосфоромъ, то предпочитаютъ употреблять нѣсколько меньшее количество азотной кислоты: на 100 ч. фосфора около 1400 ч. (25%) азотной кислоты, причемъ часть фосфора и почти все количество сѣры остаются нерастворенными. Если фосфоръ содержитъ металлическія примѣси (желѣзо, олово, мѣдь), попавшія въ него изъ сосуда, въ которомъ онъ сохраняется (въ такомъ случаѣ палочки покрыты бурымъ или чернымъ налетомъ), то онъ освобождается отъ послѣднихъ или обтираніемъ, или настаиваніемъ въ теченіи сутокъ съ сильно разбавленною соляною или азотною кислотою. Если этимъ не устраняется темный цвѣтъ фосфорныхъ палочекъ, то чашку, въ которой фосфоръ былъ облитъ смѣсью равныхъ частей азотной кислоты и воды, вставляютъ въ теплую воду, чтобы расплавить фосфоръ и при помѣшиваніи стеклянною палочкою возстановляютъ естественный желтый цвѣтъ фосфора.

Предпославъ эти теоретическія и практическія соображенія, помѣщаемъ два способа a) и b) окисленія фосфора посредствомъ азотной кислоты; первый способъ, впрочемъ, только потому, что съ нимъ уже знакомы нѣкоторые старшіе фармацевты, между которыми ему еще найдутся приверженцы.

a) 100 ч. фосфора помѣщаютъ въ реторту съ тубулусомъ. Но чтобы не разбить реторты, опуская въ нее куски фосфора, необходимо налить въ нее предварительно часть азотной кислоты (которой употребляется всего 1600 ч.) и помѣстить горлышкомъ вверхъ на соломенный кружокъ (Рис. 33). Реторта должна наполняться только до $^1/_3$ или до половины кислотою, чтобы осталось свободное мѣсто для совершенія непредвидимой бурной реакціи. Заправленная такимъ образомъ реторта помѣщается въ песчаную баню на слой песка, толщиною 1—1,5 cm. Рядомъ съ ретортою ставятъ въ песокъ термометръ для контроля.

Рис. 33.

Рис. 34.

Къ горлышку реторты приставляется колба безъ замазки и начинается топка печки. Въ началѣ температура не должна превышать 65—70°; въ противномъ же случаѣ окисленіе фосфора происходитъ слишкомъ бурно, что вызываетъ уже непріятныя явленія. Реторта, а цотомъ и пріемникъ, наполняются желто-красными парами, которые выходятъ наружу между колбою и горлышкомъ реторты и опускаются на земь вслѣдствіе своей тяжести (рис 34).

При хорошей вентиляціи (при открытыхъ дверяхъ и т. д.) эти пары нисколько не стѣсняютъ. Вслѣдствіе реакціи, въ ретортѣ температура всегда немного выше, чѣмъ въ песчаной банѣ и она достаточна для начала дѣйствія. Въ началѣ перегоняется разбавленная, содержащая азотистую кислоту, азотная кислота, а также и немного фосфора. Послѣ перегонки 230—300 ч., колба отнимается и жидкость вливается обратно въ реторту черезъ воронку, находящуюся въ тубулусѣ реторты. Теперь азотная кислота уже будетъ разбавлена до такой степени, что повышеніе температуры до 90° не только безопасно, но прямо необходимо для болѣе успѣшнаго хода реакціи. Послѣ вторичной отгонки $^1/_3$—$^1/_4$ ч., жидкость опять вливается обратно и температура повышается до 100—105°, почти до кипѣнія кислоты; перегонъ же вливается время-отъ-времени въ реторту. Наконецъ, доводятъ нагрѣваніе до легкаго кипѣнія содержимаго реторты. Переходящую въ концѣ операціи кислоту оставляютъ, вмѣстѣ съ остатками фосфора, для слѣдующей операціи или употребляютъ кислоту для послѣдующаго теперь окисленія фосфорной кислоты. Нерастворенные кусочки фосфора помѣщаются обратно въ запасной сосудъ.

Согласно съ опытами, произведенными спеціалистами, примѣненіе водяной бани для нагрѣванія реторты съ азотною кислотою и фосфоромъ не имѣетъ никакихъ преимуществъ передъ песчаною банею, а скорѣе представляетъ неудобства, потому что при ней безопасность реторты обезпечена менѣе, чѣмъ при послѣдней; даже и при болѣе сильномъ нагрѣваніи песчаной бани нѣтъ никакой опасности.

Рис. 35.

b) Способъ, производить окисленіе фосфора посредствомъ азотной кислоты въ ретортѣ съ пріемникомъ, англійская фармакопея измѣнила въ практическомъ отношеніи: она производитъ окисленіе въ колбѣ, снабженной обратнымъ холодильникомъ, какъ показываетъ рис. 35. По англійской фармакопеѣ, должна употребляться азотная кислота уд. в. 1,228 (36,75% HNO_3), которая, какъ уже сказано, дѣйствуетъ столь энергично, что взрывъ иногда неизбѣженъ. Но несмотря на то, примѣненіе холодильника въ такомъ видѣ имѣетъ столько удобствъ и допускаетъ сбереженіе матеріала и труда, что всякій, испробовавшій разъ этотъ способъ, никогда его не замѣнитъ другимъ. Здѣсь не только возможно сбереженіе азотной кислоты и фосфора, но даже дѣлается лишнимъ неудобное переливаніе азотной кислоты изъ пріемника обратно въ реторту.

Берутъ колбу, вливаютъ въ нее на 100 ч. фосфора только 1450—1470 ч. азотной кислоты (уд. в. 1,154) и соединяютъ колбу, какъ видно изъ рис. 35, посредствомъ резиновой пробки съ холодильникомъ Либиха. Резиновая пробка нисколько не страдаетъ отъ паровъ азотной кислоты и остается впослѣдствіи еще пригодною для другихъ работъ. Готовый аппаратъ вставляютъ въ песчаную баню съ плоскимъ дномъ, на которомъ находится слой песка, толщиною въ 1—1,5 см. и покрываютъ бока колбы пескомъ до уровня жидкости. Термометръ тутъ ненуженъ, потому что ходъ работы контролируется количествомъ жидкости, охлаждающейся въ холодильникѣ и стекающей обратно въ колбу. Въ началѣ нагрѣваютъ медленно, а потомъ, усиливая температуру, доводятъ до кипѣнія. При тщательномъ охлажденіи жидкость капаетъ обратно въ колбу, между тѣмъ какъ окислы азота (NO_2 и N_2O_3) уходятъ изъ отверстія холодильника въ видѣ красныхъ паровъ въ продолженіи $^2/_3$ всей операціи. Нагрѣваніе колбы регулируется такъ, чтобы въ минуту протекло обратно до 30 капель. Въ холодильникѣ большая часть окиси азота превращается дѣйствіемъ воздуха и водяныхъ паровъ въ высшія кислородныя соединенія азота, такъ что протекающая обратно въ колбу жидкость содержитъ кромѣ разведенной азотной кислоты, еще примѣси азотистой съ азотною кислотою (см. стр. 151). Одновременно съ этимъ сгущаются еще пары фосфора, поступающіе также обратно, отчасти въ видѣ обыкновеннаго, отчасти аморфнаго фосфора. Въ началѣ колба наполнена желтовато-красными парами, которые потомъ почти совсѣмъ исчезаютъ.

При примѣненіи 25% азотной кислоты окисленіе фосфора происходитъ и здѣсь равномѣрно и совершенно безопасно.

Хотя выгоды послѣдняго способа совершенно ясны, но считаемъ не лишнимъ,

подтвердить сказанное нѣкоторыми данными, объясняющими выгоду съ матеріальной стороны.

Послѣ 12 часоваго нагрѣванія 100 g. фосфора съ 1460 g. 25%-азотной кислоты, получилось 990 g. раствора; 1,75 g. фосфора остались нерастворенными. 100 g. этого раствора подверглись перегонкѣ изъ реторты, пока не прекратилось въ ретортѣ образованіе красныхъ паровъ. При этомъ получилось 81 g. жидкости въ пріемникѣ и остались въ ретортѣ 19 g. сиропообразной фосфорной кислоты, совершенно свободной отъ фосфористой кислоты.

Посредствомъ титрованія опредѣлились въ 81 g. перегона 9,46 g. HNO_3 (разумѣется, при этомъ считалось небольшое количество HNO_2, какъ HNO_3), слѣдовательно, осталось неразложившимся 374,6 g. 25%-азотной кислоты. Для окисленія 98,25 g. фосфора было взято

365,0 g. HNO_3 (= 1460 g. 25%-кислоты), но по теоріи требовалось только
327,5 g. HNO_3 (= 1310 g. 25%), слѣдовательно

37,5 g. HNO_3 (= 150 g. 25%), должны были оставаться неразложенными.

Но, какъ показываетъ вычисленіе, вслѣдствіе протекшей обратно окисленной въ холодильникѣ окиси азота, оказался излишекъ 93,6 g. HNO_3 (= 374,6 g. 25%), т. е. на 56,1 g. (264,4 g. 25%) больше, чѣмъ въ томъ случаѣ, если бы газы окиси азота выходили прямо въ воздухъ. Наконецъ, чистой (свободной отъ мышьяка) 25%-фосфорной кислоты въ описанномъ случаѣ получилось 1239 g. Подобный результатъ недостижимъ при самомъ тщательномъ исполненіи по способу (a).

Растворъ фосфора въ разведенной азотной кислотѣ содержитъ всегда на ряду съ фосфорною кислотою также и фосфористую кислоту, вслѣдствіе чего дѣлается необходимымъ довести послѣднюю до высшей степени окисленія, а излишнюю азотную кислоту удалить выпариваніемъ. Для этой цѣли сливаютъ растворъ фосфора изъ реторты или колбы, съ оставшагося нерастореннымъ фосфора въ чистую фарфоровую чашку, вставляютъ чашку въ водяную баню подъ хорошую тягу или при открытомъ окнѣ и даютъ спокойно выпариваться до тѣхъ поръ, пока кислота не получитъ сиропообразный видъ и пока болѣе не образуется бураго кольца при смѣшиваніи ея съ 2 объемами сѣрной кислоты и наливаніи на смѣсь раствора желѣзнаго купороса (передъ прибавленіемъ послѣдняго кислотная смѣсь охлаждается). Только къ концу выпариванія, когда уже болѣе не появляются красные пары, стараются удалить послѣдніе остатки азотной кислоты, помѣшивая жидкость стеклянною палочкою.

Совѣтуютъ, между прочимъ, производить выпариваніе надъ огнемъ. Но, считаясь съ ломкостью фарфоровой чашки, предпочитаютъ, хотя болѣе продолжительный, но вѣрнѣйшій способъ достиженія той же цѣли. Чѣмъ болѣе сгущается кислота во время выпариванія, тѣмъ энергичнѣе происходитъ дѣйствіе азотной кислоты на фосфористую кислоту. Это дѣйствіе замѣчается вслѣдствіе пѣненія жидкости, образованія пузырей и выдѣленія красныхъ паровъ. При извѣстной степени окисленія жидкость принимаетъ временно даже зеленый цвѣтъ, черезъ образованіе NO_2 и N_2O_2, послѣ чего она опять дѣлается безцвѣтною и прозрачною. Если недостаточно азотной кислоты для окисленія всего количества фосфористой кислоты, то иногда случается, что фосфористая кислота выдѣляетъ изъ присутствующей мышьяковой кислоты металлическій мышьякъ въ видѣ бурочерныхъ хлопьевъ.

$$\underset{\text{мышьяковая кислота}}{2\,H_3AsO_4} + \underset{\text{фосфористая кислота}}{5\,H_3PO_3} = \underset{\text{фосфорная кислота}}{5\,H_3PO_4} + \underset{\text{вода}}{3\,H_2O} + \underset{\text{мышьякъ.}}{As_2}$$

И въ данномъ случаѣ жидкость пѣнится, особенно при выпариваніи надъ открытымъ огнемъ; слѣдуетъ брать чашку болѣе объемистую, чѣмъ при выпариваніи въ водяной банѣ. Если послѣ возстановленія мышьяка еще осталась фосфористая кислота, то при дальнѣйшемъ нагрѣваніи образуется фосфористый водородъ, который выступая на воздухъ, воспламеняется:

$$4\,H_3PO_3 = \underset{\substack{\text{фосфористый}\\ \text{водородъ.}}}{H_3P} + 3\,H_3PO_4$$

Чтобы убѣдиться въ томъ, находится-ли еще въ растворѣ фосфористая кислота, прибавляютъ къ разбавленной водою пробѣ нѣсколько капель раствора азотносеребряной соли или хлорной ртути, и нагрѣваютъ. Въ первомъ случаѣ получается бурое окрашиваніе и выдѣленіе мелкаго металлическаго серебра, во второмъ — выдѣленіе бѣлой хлористой ртути.

Если при выпариваніи убѣдились въ присутствіи въ жидкости фосфористой кислоты, хотя бы и не выдѣлялись красные пары, то это доказываетъ, что недостаетъ

азотной кислоты, которая прибавляется мало-по-малу въ небольшихъ пропорціяхъ до тѣхъ поръ, пока вся фосфористая кислота не будетъ окислена, и реакціи останутся недѣйствительными. Подобное можетъ произойти только въ томъ случаѣ, если фосфоръ окисляли въ ретортѣ съ пріемникомъ по способу (a), при чемъ улетучивалось значительное количество азотной кислоты; между тѣмъ какъ, если, работая по способу (b), взято было предписанное количество азотной кислоты и произведено достаточное охлажденіе, азотной кислоты окажется въ растворѣ болѣе, чѣмъ требуется для превращенія всего количества фосфористой кислоты въ фосфорную.

Такъ какъ почти всякій фосфоръ, имѣющійся въ торговлѣ, содержитъ мышьякъ, то дѣлается необходимымъ освободить фосфорную кислоту отъ мышьяка, находящагося въ ней въ видѣ мышьковой кислоты. Кислоту, которую выпаривали до сиропообразной консистенціи, вливаютъ въ бутылку, споласкиваютъ чашку теплою водою и разбавляютъ жидкость тройнымъ количествомъ воды.

Въ теплую, разбавленную водою, кислоту пропускаютъ теперь сѣрнистый водородъ медленною струею до полнаго насыщенія. На 100 ч. растворенная фосфора беруть 20—30 ч. сѣрнистаго желѣза, превращеннаго въ куски, величиною съ орѣхъ, помѣщаютъ въ стеклянку (a), обливаютъ водою, оставляютъ въ покоѣ на 24 часа и прибавляютъ потомъ мало-по-малу 100—150 ч. разведенной сѣрной кислоты (1 : 5). При нанаданіи сѣрной кислоты непосредственно на сѣрнистое желѣзо, выдѣленіе газа происходитъ въ началѣ очень медленно, но впослѣдствіи, если по нетерпѣливости рабочаго прибавлено очень большое количество кислоты, выдѣленіе газа совершается очень бурно. Потомъ слѣдуетъ пріемникъ (b) ставить въ теплую воду 70—80°, такъ какъ при обыкновенной температурѣ образованіе сѣрнистаго мышьяка совершается очень вяло. Если газъ пускаютъ въ холодную кислоту, то пріемникъ слѣдуетъ оставить въ покоѣ, закупореннымъ, на 1—2 сутокъ, послѣ чего можно предполагать, что все количество мышьяка выдѣлилось въ видѣ желтаго сѣрнистаго мышьяка; если по истеченіи означеннаго срока не слышится болѣе запаха сѣроводорода, то слѣдуетъ еще разъ насыщать газомъ, а фильтрованіе отложить снова на двое сутокъ. При разложеніи мышьяковой кислоты не образуется пятисѣрнистаго мышьяка, а получается трехсѣрнистый мышьякъ.

Рис. 36.

$$\underset{\text{мышьковая кислота}}{2\,H_3AsO_4} + \underset{\substack{\text{сѣрнистый}\\\text{водородъ}}}{5\,H_2S} = \underset{\substack{\text{трехсѣрнистый}\\\text{мышьякъ}}}{As_2S_3} + \underset{\text{вода}}{8\,H_2O} + \underset{\text{сѣра.}}{S_2}$$

Фильтрованная жидкость вливается или въ колбу, которая вставляется въ песчаную баню, или въ фарфоровую чашку, нагрѣваемую въ водяной банѣ, и въ обоихъ случаяхъ нагрѣвается до тѣхъ поръ, пока отсутствіе сѣроводорода становится яснымъ черезъ отсутствіе его запаха и реакціи на свинцовую бумагу. По охлажденіи выдѣлившаяся сѣра отфильтровывается и кислота разбавляется до уд. вѣса 1,154.

Если обработка кислоты сѣроводородомъ не дала никакого результата, за отсутствіемъ въ препаратѣ мышьяка, то все-таки ее слѣдуетъ повторить при новомъ приготовленіи фосфорной кислоты изъ того же запаса фосфора, потому что очень часто случается, что одна палочка фосфора изъ того же запаса бываетъ чистою, а другая содержитъ мышьякъ. Такъ же слѣдуетъ передъ исправленіемъ уд. вѣса, убѣдиться, помощью раствора хлористаго олова, не находится ли еще въ кислотѣ мышьякъ.

Такъ какъ разбавленіе водою для установленія уд. вѣса, по приблизительной оцѣнкѣ, такъ сказать на глазомѣръ, непрактично, то слѣдуетъ предварительно вычислять необходимое количество воды. Для этого опредѣляютъ удѣльный и абсолютный вѣсъ кислоты. Положимъ, что первый составляетъ 1,182 g. (= 29% H_3PO_4), а послѣдній 950 g., то кислоту слѣдуетъ разбавить до 1102 g. (25 : 29 = 950 : 1102), т. е. къ кислотѣ прибавляютъ еще 152 g. воды, чтобы сдѣлать ее 25-процентною.

Удѣльный вѣсъ фосфорной кислоты

при 15° и содержаніи въ ней H_3PO_4 и P_2O_5 (Schiff).

Удѣльный вѣсъ.	Проц. H_2PO_4	Проц. P_2O_5	Удѣльный вѣсъ.	Проц. H_2PO_4	Проц. P_2O_5	Удѣльный вѣсъ.	Проц. H_2PO_4	Проц. P_2O_5
1,0054	1	726	1,1262	21	15,246	1,2731	41	29,766
1,0109	2	1,452	1,1329	22	15,972	1,2812	42	30,492
1,0164	3	2,178	1,1397	23	16,698	1,2894	43	31,218
1,0220	4	2,904	1,1465	24	17,424	1,2976	44	31,944
1,0276	5	3,630	1,1534	25	18,150	1,3059	45	32,670
1,0333	6	4,356	1,1604	26	18,876	1,3143	46	33,396
1,0390	7	5,082	1,1674	27	19,602	1,3227	47	34,222
1,0449	8	5,808	1,1745	28	20,328	1,3313	48	34,948
1,0508	9	6,534	1,1817	29	21,054	1,3399	49	35,674
1,0567	10	7,260	1,1889	30	21,780	1,3486	50	36,400
1,0627	11	7,986	1,1962	31	22,506	1,3573	51	37,126
1,0688	12	8,712	1,2036	32	23,232	1,3661	52	37,852
1,0749	13	9,438	1,2111	33	23,958	1,3750	53	38,578
1,0811	14	10,164	1,2186	34	24,684	1,3840	54	39,304
1,0874	15	10,890	1,2262	35	25,410	1,3931	55	40,030
1,0937	16	11,616	1,2338	36	26,136	1,4022	56	40,756
1,1001	17	12,342	1,2415	37	26,862	1,4114	57	41,482
1,1065	18	13,068	1,2493	38	27,588	1,4207	58	42,208
1,1130	19	13,794	1,2572	39	28,314	1,4301	59	42,934
1,1196	20	14,520	1,2651	40	29,040	1,4395	60	43,660

Очистка окрашенной фосфорной кислоты. При небрежномъ приготовленіи или вслѣдствіе непріятнаго приключенія можетъ случиться, что фосфорная кислота получаетъ желтый цвѣтъ. Если красящее вещество органическаго происхожденія, то кислоту выпариваютъ надъ открытымъ огнемъ до консистенціи сиропа, прибавляютъ немного азотной кислоты и удаляютъ послѣднюю дальнѣйшимъ нагрѣваніемъ. Если окрашиваніе происходитъ отъ присутствія желѣза, то удалить послѣднее представляется довольно затруднительнымъ. До небольшого остатка освобождаютъ, по Hager'y, кислоту отъ желѣза, дигерируя ее, разбавленную водою, животнымъ углемъ, предварительно промытымъ соляною кислотою. Животный уголь слѣдуетъ обжигать непосредственно передъ употребленіемъ.

Свойства и опредѣленіе. Оффицинальная фосфорная кислота представляетъ собою прозрачную, безцвѣтную жидкость, безъ запаха и пріятнокислаго вкуса, не прижигающую кожу, уд. в. 1,154 [1]), состоящую изъ 25% ортофосфорной кислоты и 75% воды. Она улетучивается совершенно только при сильномъ красно-калильномъ жарѣ. Выпаренная до уд. в. 1,75 и оставленная въ прохладномъ мѣстѣ, защищенная отъ доступа влаги, фосфорная кислота выдѣляетъ безцвѣтныя призмы ромбической системы. Эти кристаллы плавятся при 38,6°, растворяются легко въ спиртѣ и расплываются на сыромъ воздухѣ. При насыщеніи фосфорной кислоты углекатріевою солью или другою щелочью, также и амміакомъ, и при смѣшеніи съ растворомъ азотносеребряной соли, получается желтый осадокъ фосфорносеребряной соли $= Ag_3PO_4$, легко растворимый въ азотной кислотѣ, а также и въ амміакѣ (отличіе отъ іодистыхъ соединеній). Въ амміачныхъ растворахъ солей фосфорной кислоты или свободной кислотѣ, пресыщенной амміакомъ, магнезіальная смѣсь (см. реактивы) производитъ кристаллическій бѣлый осадокъ фосфорно-амміачно-магніевой соли $= NH_4MgPO_4$, которая лег

[1]) По Watts (Pharm. Austr. VII p. 329) подобная кислота содержитъ 25% H_3PO_4.

растворяется въ кислотахъ и при накаливаніи, выдѣляя воду и амміакъ, оставляетъ нелетучую пирофосфорно-магніевую соль $= Mg_2O_7$ (способъ количественнаго опредѣленія кислоты). Уксусно-кислый уранилъ производитъ въ нейтральныхъ или уксуснокислыхъ растворахъ фосфорнокислыхъ солей зеленоватый осадокъ фосфорнокисларо уранила $= (UrO_2)HPO_4 + 3H_2O$. Слѣды фосфорной кислоты или ея солей даютъ въ сильно подкисленныхъ азотною кислотою растворахъ, при нагрѣваніи съ избыткомъ раствора молибдено-амміачной соли, яйце-желтый, кристаллическій осадокъ фосфорно-амміачно-молибденовой соли $= 3(NH_4)_2O + P_2O_5 + 22MoO_3 + 12H_2O$, который не растворяется въ кислотахъ, но легко растворяется въ амміакѣ.

Химія. Изъ окисловъ фосфора извѣстны два, кислотъ — шесть. Оба окисла соотвѣтствуютъ фосфористой и фосфорной кислотамъ.

P_2O_3 = трехокись фосфора
P_2O_5 = пятиокись фосфора.

H_3PO_2 = фосфорноватистая кислота
$H_4P_2O_6$ = фосфорноватая кислота
H_3PO_3 = фосфористая кислота
H_3PO_4 = фосфорная кислота
$H_4P_2O_7$ = пирофосфорная кислота
HPO_3 = метафосфорная кислота.

Фосфорноватистая кислота $O = P\begin{matrix}H\\H\\OH\end{matrix}$, есть одноосновная кислота. Она получается при раствореніи фосфора въ кипящей баритовой водѣ и разложеніи баріевой соли эквивалентнымъ количествомъ сѣрной кислоты. Фильтратъ содержитъ фосфорноватистую кислоту, которая, послѣ выпариванія въ платиновой чашкѣ, сначала при 105°, а потомъ при 135—138°, получается въ видѣ сиропа, застывающаго въ закрытомъ сосудѣ въ большіе, бѣлые кристаллы. Фосфорноватистая кислота плавится при 17,5°, распадается при нагрѣваніи на фосфорную кислоту и фосфористый водородъ, окисляется на воздухѣ въ фосфористую кислоту и выдѣляетъ изъ растворовъ солей металловъ (солей золота, серебра и ртути) соотвѣтствующіе металлы; ея соли всѣ растворяются въ водѣ, поглощаютъ легко кислородъ и разлагаются при нагрѣваніи, выдѣляя фосфористый водородъ.

Фосфорноватая кислота $O\begin{matrix}P(OH)_2\\PO(OH)_2\end{matrix}$, четырехосновная кислота, получается при медленномъ окисленіи фосфора на воздухѣ (см. приготовленіе фосфорной кислоты подъ 2), при кипяченіи фосфора съ растворомъ азотномѣдной соли, при окисленіи фосфора азотносеребряною солью и разведенною азотною кислотою и т. д. Она представляетъ сироповидную, очень кислую жидкость, безъ запаха и вкуса, которая соединяется съ 1 паемъ воды, образуя гидратъ, способный кристаллизоваться. При нагрѣваніи она также распадается на фосфористую и фосфорную кислоты. Азотносеребряная соль производитъ въ растворахъ солей фосфорноватой кислоты бѣлый осадокъ, растворимый въ амміакѣ и азотной кислотѣ; соли кислоты разлагаются при сухомъ нагрѣваніи въ соли фосфорной кислоты, металлическій фосфоръ, водородъ и фосфористый водородъ (Salzer).

Фосфористая кислота. $O = P\begin{matrix}H\\OH\\OH\end{matrix}$, двуосновная кислота, какъ содержащая двѣ группы OH. Она также образуется при медленномъ окисленіи фосфора или кислородомъ воздуха, или разведенною азотною кислотою, равнымъ же образомъ она получается при раствореніи трехокиси фосфора въ водѣ ($P_2O_3 + 3H_2O = 2H_3PO_3$), или при прикосновеніи трехлористаго фосфора съ водою или веществами, выдѣляющими воду ($PCl_3 + 3H_2O = 3HCl + H_3PO_3$). Приготовляется она преимущественно проведеніемъ хлора надъ расплавленнымъ, покрытымъ водою фосфоромъ, до растворенія послѣдняго. Выпариваніемъ и нагрѣваніемъ остатка до 180° фосфористая кислота получается въ видѣ густой жидкости, которая медленно застываетъ въ кристаллическую массу. Кристаллы плавятся при 74° и разлагаются при высшей температурѣ (выше 180°) на фосфористый водородъ и фосфорную кислоту (см. приготовленіе фосфорной кислоты). На воздухѣ или подъ вліяніемъ окислителей, фосфористая

кислота переходитъ въ фосфорную, выдѣляетъ изъ растворовъ благородныхъ металловъ соотвѣтствующіе металлы и изъ раствора хлорной ртути—каломель.

Фосфористая кислота ядовита; ея соли разлагаются при нагрѣваніи; въ водѣ растворяются фосфористыя соли щелочей.

Фосфорныя кислоты, собственно, раздѣляются на обыкновенную или

ортофосфорную кислоту, $O = P(OH)(OH)(OH)$,

пирофосфорную кислоту, $O = P(OH)(OH)(O)\,O = P(OH)(OH)$

и

метафосфорную кислоту $\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\!\!\rangle P - OH$,

изъ которыхъ первая трех-, вторая четырех- и третья одно-основная. Всѣ три образуются одна за другою при прикосновеніи пятиокиси фосфора съ водою:

$$\left.\begin{matrix}P_2O_5 &+& H_2O &=& 2\,HPO_3\\ P_2O_5 &+& 2\,H_2O &=& H_4P_2O_7\\ P_2O_5 &+& 3\,H_2O &=& 2\,H_3PO_4.\end{matrix}\right\}$$

Наоборотъ, получаются при накаливаніи ортофосфорной кислоты пиро—и метафосфорная кислоты, причемъ выдѣляется вода. Въ природѣ встрѣчается исключительно ортофосфорная кислота (или ея соли), приготовленіе и свойства которой уже были подвергнуты подробному разсмотрѣнію. Соли ортофосфорной кислоты съ щелочами легко растворяются въ водѣ, за исключеніемъ соли литія. Первичныя (одноосновныя) соли ортофосфорной кислоты даютъ при накаливаніи соли метафосфорной кислоты, между тѣмъ какъ послѣ каленія вторичныхъ (двуосновныхъ) солей остаются соли пирофосфорной кислоты; третичныя (трехосновныя) соли въ данномъ случаѣ не измѣняются.

Пирофосфорная кислота, Acidum pyrophosphoricum, получается продолжительнымъ накаливаніемъ обыкновенной (орто-) фосфорной кислоты въ платиновомъ тиглѣ (фарфоровая глазура кислотою разрушается) до 200 — 300°, пока проба послѣ насыщенія амміакомъ не дастъ съ азотносеребряною солью бѣлаго осадка, вмѣсто желтаго. Также получается, при разложеніи пирофосфорносвинцовой соли сѣроводородомъ, растворъ кислоты, переходящій въ скоромъ времени въ ортофосфорную кислоту, поглощая воду. Бѣлая, кристаллическая масса, легко растворимая въ водѣ, выдѣляетъ при накаливаніи воду и превращается въ метафосфорную кислоту. Азотносеребряная соль осаждаетъ изъ нейтральныхъ растворовъ солей пирофосфорной кислоты бѣлую, растворимую въ амміакѣ и азотной кислотѣ, пирофосфорносеребряную соль $= Ag_4P_2O_7$. Молибденоамміачная соль и магнезіальная смѣсь не производятъ осадковъ въ соляхъ пирофосфорной кислоты; яичный бѣлокъ въ ея присутствіи не свертывается.

Метафосфорная кислота, Acidum phosphoricum glaciale, получается при накаливаніи фосфорной кислоты до краснаго каленія, послѣ чего жидкая масса разливается въ формы. Эта стекловидная или ледяная фосфорная кислота прозрачна, расплывается на воздухѣ и превращается въ водномъ растворѣ мало-по-малу, поглощая воду, скорѣе при нагрѣваніи, въ пиро- и, наконецъ, въ обыкновенную фосфорную кислоту. Азотносеребряная соль производитъ въ нейтральномъ растворѣ метафосфорной кислоты, также какъ въ пирофосфорной, бѣлый осадокъ ($AgPO_3$), но первая отличается отъ послѣдней тѣмъ, что свертываетъ яичный бѣлокъ. По отношенію къ молибдено-амміачной соли и магнезіальной смѣси обѣ кислоты одинаковы; происходящій при употребленіи обоихъ реактивовъ, незначительный осадокъ имѣетъ причиною образованіе небольшого количества ортофосфорной кислоты. Продажная Acidum phosphoricum glaciale s. siccum часто содержитъ примѣси кальція, магнія, также и натрія, потому что препаратъ часто приготовляется изъ фосфорной кислоты, полученной, въ свою очередь, изъ костей. Метафосфорная кислота должна сохраняться въ хорошо закупоренныхъ банкахъ. См. Fresenius, Zeitschr. f. anal. Chemie 1888 p. 24.

Порошкообразная смѣсь изъ 6 ч. стекловидной фосфорной кислоты и 6,5 ѣдкой извести, употребляется какъ зубная пломба подъ названіемъ Dental Succedaneum. Смѣсь разсыпается по 3—5 g. въ небольшіе, хорошо закупориваемыя стеклянн

Порошкомъ наполняется полость больного зуба и поверхность сглаживается, обмачивая ее водою. Въ скоромъ времени масса твердѣетъ и принимаетъ цвѣтъ, очень похожій на цвѣтъ здороваго зуба.

Испытаніе. Испытаніе простирается, согласно фармакопеѣ, на опредѣленіе тождества фосфорной кислоты и присутствія посторонних примѣсей. Послѣдними могутъ быть соли амміачныя, соли щелочей и щелочныхъ земель, металлы, преимущественно свинецъ, алюминій, мѣдь, желѣзо, мышьякъ, галогеновыя кислоты, азотная кислота, сѣрная кислота, кремневая кислота. Примѣси имѣютъ происхожденіе частью изъ матеріаловъ и приборовъ, служащихъ для приготовленія кислоты, частью они попадаютъ въ препаратъ случайно, или по небрежности, въ большинствѣ случаевъ, впрочемъ, только вслѣдствіе невнимательности при приготовленіи.

1) Приведенныя реакціи тождества служатъ также отчасти и для опредѣленія чистоты препарата. При насыщеніи кислоты углекислымъ натріемъ до слабощелочной реакціи, въ присутствіи кальція въ болѣе значительныхъ размѣрахъ, какъ напр., въ фосфорной кислотѣ изъ костей, получается бѣлый осадокъ фосфорнокальціевой соли $Ca_3(PO_4)_2$. Полученный въ насыщенномъ углекислымъ натріемъ растворѣ (который, однакожъ, не долженъ содержать соды въ избыткѣ) помощью азотносеребряной соли свѣтложелтый осадокъ Ag_3PO_4, растворяется также въ амміакѣ, какъ и въ избыткѣ азотной кислоты. Нерастворимость осадка въ амміакѣ доказываетъ присутствіе іодистыхъ соединеній (іодистоводородной кислоты), между тѣмъ какъ нерастворимость въ азотной кислотѣ свидѣтельствуетъ о присутствіи хлористаго или бромистаго или, наконецъ, также іодистаго водорода.

2) Галогеновыя кислоты (хлористый,—бромистый—и іодистый водородъ) и фосфористая кислота. Для испытанія служитъ азотносеребряная соль. Около 3—4 ccm. испытуемой кислоты разбавляютъ тройнымъ количествомъ воды и прибавляютъ 4—5 капель азотносеребряной соли. Появляющаяся здѣсь бѣлая муть или осадокъ имѣетъ причиною хлористоводородную кислоту, особенно же, если муть или осадокъ послѣ прибавленія въ избыткѣ амміака при взбалтываніи сейчасъ же исчезаютъ. Если жидкость послѣ первыхъ движеній взбалтыванія еще не сдѣлалась прозрачною, то это указываетъ на присутствіе бромистаго водорода. Въ послѣднемъ случаѣ муть исчезаетъ при нагрѣваніи жидкости. Но если и этимъ не удается достигнуть прозрачнаго раствора, а напротивъ, получается желтый остатокъ, то этотъ послѣдній является послѣдствіемъ присутствія въ фосфорной кислотѣ іодистаго водорода. Бромистый и іодистый водороды загрязняютъ кислоту при небрежномъ приготовленіи по способу 6 (стр. 150), между тѣмъ какъ хлористый водородъ въ препаратъ попадаетъ вмѣстѣ съ азотною кислотою или какимъ нибудь другимъ путемъ. Если кислота осталась прозрачною сейчасъ послѣ прибавленія азотносеребряной соли, но побурѣла по истеченіи нѣкотораго времени, то смѣсь нагрѣваютъ до кипѣнія. Въ присутствіи фосфористой кислоты, прежде всего, жидкость является еще темнѣе, потомъ появляется темнобурый осадокъ мелкаго металлическаго серебра. Чтобы удостовѣриться въ томъ, что возстановленіе серебряной соли имѣетъ причиною исключительно фосфористую кислоту, а не другія, особенно органическія вещества, прибавляютъ

къ выше указанному количеству фосфорной кислоты, послѣ разбавленія ея водою, 4—5 капель раствора хлорной ртути и нагрѣваютъ. Если и теперь получается бѣлый осадокъ хлористой ртути, то этимъ доказывается, что въ кислотѣ находится фосфористая кислота.

$$H_3PO_3 + AgNO_3 = Ag + H_3PO_4 + NO_2 \text{ и}$$
$$H_3PO_3 + 2HgCl_2 + H_2O = Hg_2Cl_2 + H_3PO_4 + 2HCl.$$

При болѣе значительныхъ количествахъ фосфористой кислоты описанныя явленія наступаютъ болѣе или менѣе скоро уже на холодѣ. Но такъ какъ фосфорная кислота, содержащая вообще фосфористую кислоту, для употребленія не пригодна, то кипяченіе дѣлается обязательнымъ при производствѣ указаннаго испытанія.

3) Присутствіе мѣди, свинца (вообще металловъ, дающихъ въ кислыхъ растворахъ осадки съ H_2S) іодноватой кислоты, сѣрнистой кислоты, должно или можетъ быть доказано посредствомъ сѣроводородной воды. Для этой цѣли прибавляютъ къ 3—4 ccm. испытуемой кислоты 10—15 ccm. сѣроводородной воды. Происходящее сейчасъ же побурѣніе жидкости или темный осадокъ имѣютъ причиною присутствіе свинца или мѣди. Въ такомъ случаѣ новое количество фосфорной кислоты пресыщаютъ амміакомъ, причемъ въ присутствіи мѣди получится голубая окраска жидкости; но значительно чувствительнѣе оказывается растворъ желтой кровяной соли, нѣсколько капель котораго производятъ въ кислотѣ, разбавленной 3 частями воды, въ присутствіи мѣди болѣе или менѣе интенсивное бурокрасное окрашиваніе. Въ случаѣ непоявленія реакціи на мѣдь, къ разбавленной тройнымъ количествомъ спирта кислотѣ прибавляютъ 1—2 капли разведенной сѣрной кислоты. Бѣлая муть или такой же осадокъ (сѣрносвинцовая соль) доказываетъ присутствіе свинца. Впрочемъ, какъ при смѣшеніи всякой водяной жидкости со спиртомъ, и здѣсь наступаетъ мгновенное помутнѣніе кислоты вслѣдствіе выдѣленія воздушныхъ пузырьковъ изъ спирта, явленіе скоро проходящее, почему оно и не можетъ быть принято за реакцію въ вышеуказанномъ смыслѣ. Такъ какъ почти каждая фосфорная кислота содержитъ небольшія количества желѣза, происходящаго изъ фосфора, то желтая кровяная соль произведетъ въ большинствѣ случаевъ слабое синее окрашиваніе. Если реакція происходитъ не сейчасъ, а только по истеченіи нѣкотораго времени (черезъ 2—3 минуты), то кислоту можно считать пригодною для фармацевтическаго употребленія. Въ противномъ случаѣ, она считается, по крайней мѣрѣ, сомнительною. Если желтая кровяная соль произвела рядомъ съ синимъ, или даже безъ послѣдняго, чисто бѣлый осадокъ, что указываетъ на присутствіе цинка, то этимъ кислота является уже совершенно непригодною. Для точнаго опредѣленія цинка, кислоту пресыщаютъ каліевымъ щелокомъ, подогрѣваютъ и отфильтровываютъ отъ осадка, если таковой образовался. Въ присутствіи цинка въ фильтратѣ сѣроводородная вода осаждаетъ бѣлый сѣрнистый цинкъ.

Если при испытаніи сѣроводородною водою получилось не буроe окрашиваніе или темный осадокъ, но сейчасъ же — млечная муть, то послѣднее явленіе можетъ имѣть двоякую причину. Въ препаратѣ находится или сѣрнистая кислота (двуокись сѣры) или іодноватая кислота, которыя, впрочемъ, никогда не бываютъ въ фосфорной кислотѣ одновременно съ фосфористою кислотою. При дѣйствіи двуоки

сѣры (сѣрнистой кислоты) на сѣроводородъ выдѣляется сѣра въ мельчайшемъ состояніи и причиняетъ бѣлую муть; при этомъ образуется или пентатіоновая ($H_2S_5O_6$) или (по Spring'y) тетратіоновая ($H_2S_4O_6$) кислоты.

$$5SO_2 + 5H_2S = H_2S_5O_6 + 4H_2O + S_5 \text{ или}$$
$$5SO_2 + 5H_2S = H_2S_4O_6 + 4H_2O + S_6.$$

Іодноватая кислота разлагается сѣроводородомъ при образованіи сѣрной кислоты и выдѣленіи іода. Черезъ это жидкость получаетъ желтоватый цвѣтъ, при болѣе значительныхъ количествахъ іода—бурый; по прибавленіи азотнобаріевой соли происходитъ муть или бѣлый осадокъ сѣрнобаріевой соли. И въ данномъ случаѣ можно вывести заключеніе, вслѣдствіе присутствія іода, о небрежномъ приготовленіи фосфорной кислоты по способу Markoe. По прибавленіи къ желтоватой или бурой жидкости болѣе значительнаго количества сѣроводородной воды, происходитъ обезцвѣчиваніе при выдѣленіи сѣры и образованіи въ то же время іодистоводородной кислоты.

Описанныя подъ 3) явленія, произведенныя сѣроводородною водою, совершаются тотчасъ же по прибавленіи реактива.

Тотчасъ же вызванный сѣроводородомъ желтый осадокъ можетъ имѣть причиною кадмій, но не мышьякъ.

4) Сѣрная кислота не допускается даже въ самомъ незначительномъ количествѣ. Для испытанія на сѣрную кислоту прибавляютъ къ 10 ccm. разведенной водою фосфорной кислоты (1 : 3) около 3—4 капель азотнобаріевой соли. Если кислота остается еще прозрачною 5—10 минутъ послѣ взбалтыванія, то она хороша, и не пригодна — если муть, или даже бѣлый осадокъ, появляются сейчасъ же послѣ прибавленія реактива. Сѣрная кислота могла уже находиться въ видѣ сѣры въ фосфорѣ, а также и образоваться изъ сѣрнистаго водорода, служащаго при очищеніи кислоты отъ мышьяка.

5) Кальцій. Къ разбавленной, какъ выше указано, и пресыщенной амміакомъ, кислотѣ прибавляютъ на 10 ccm. послѣдней, нѣсколько капель щавелевоамміачной соли, взбалтываютъ и наблюдаютъ, произойдетъ-ли муть черезъ образованіе щавелевокальціевой соли. Въ послѣднемъ случаѣ препаратъ негоденъ, какъ содержащій фосфорную кислоту изъ костей. Происходящая при нагрѣваніи муть указываетъ на присутствіе магнезіи.

Появляющаяся сейчасъ же послѣ пресыщенія амміакомъ, бѣловатая муть, или клочковатый осадокъ происходятъ отъ глинозема.

6) Кремневую кислоту и щелочи, а также и алюминіевую соль въ болѣе значительномъ количествѣ содержитъ фосфорная кислота, не выдерживающая пробы со спиртомъ. Эта проба состоитъ въ смѣшеніи 1 объема фосфорной кислоты съ 4 объемами спирта. Какъ сказано въ испытаніи 3), при этомъ выдѣляется воздухъ маленькими пузырьками, отчего жидкость временно мутнѣетъ. Если мутность не исчезаетъ, то указанныя примѣси находятся въ кислотѣ въ болѣе значительномъ количествѣ. Проба дѣлается еще болѣе чувствительною, если къ смѣси прибавляютъ еще 2 объема эѳира. Чистая фосфорная кислота и здѣсь останется прозрачною, между тѣмъ какъ небольшія количества кремневой кислоты, фосфорнощелочная и фосфорноалюминіевая соли выдѣлятся, дѣлая жидкость мутною и образуя впо-

слѣдствіи осадокъ. Описаннымъ способомъ можно доказывать присутствіе фосфорноамміачной соли до 5%.

7) Азотная и азотистая кислоты. Предписанное фармакопеею испытаніе основывается на томъ, что свободныя или освобожденныя изъ своихъ соединеній названныя кислоты окисляютъ часть сѣрножелѣзистой соли, а именно, въ присутствіи сѣрной кислоты превращаютъ ее въ сѣрножелѣзную соль, при чемъ онѣ сами раскисляются на окись азота, которая съ еще неразложившейся сѣрножелѣзистою солью образуетъ соединеніе бураго цвѣта:

$$\underset{\text{сѣрножелѣзистая соль}}{6\,FeSO_4} + \underset{\text{сѣрная кислота}}{3\,H_2SO_4} + \underset{\text{азотная кислота}}{2\,HNO_3} = \underset{\text{сѣрножелѣзная соль}}{3\,Fe_2(SO_4)_3} + \underset{\text{вода}}{4\,H_2O} + \underset{\text{окись азота}}{2\,NO},$$

$$2\,FeSO_4 + H_2SO_4 + \underset{\text{азотистая кислота.}}{2\,HNO_2} = Fe_2(SO_4)_3 + 2\,H_2O + 2\,NO$$

Испытаніе производится слѣдующимъ образомъ. Въ реактивную трубочку помѣщаютъ 2 g. испытуемой фосфорной кислоты, прибавляютъ медленно 2 g. крѣпкой сѣрной кислоты, взбалтываютъ осторожно и охлаждаютъ теплую жидкость до обыкновенной температуры. Теперь приливаютъ при помощи капельницы, по стѣнкѣ реактивной трубочки, которая держится въ наклонномъ положеніи, 2 g. раствора желѣзнаго купороса такъ, чтобы послѣдній оставался на поверхности смѣси кислотъ, образуя отдѣльный слой. Въ теченіи часа наблюдаютъ, не появится ли бурое кольцо на мѣстѣ прикосновенія смѣси кислотъ съ растворомъ купороса, свидѣтельствующее о присутствіи двухъ названныхъ кислотъ.

Азотистая кислота, кромѣ того, окрашиваетъ въ синій цвѣтъ растворъ крахмала съ іодистымъ цинкомъ, при смѣшиваніи 10 капель послѣдняго съ фосфорною кислотою.

8) Мышьякъ, хотя и опредѣляется уже при испытаніи 3) черезъ прибавленіе сѣроводорода, но такъ какъ образованіе сѣрнистаго мышьяка изъ мышьяковой кислоты требуетъ болѣе продолжительнаго времени и, кромѣ того, реакція заслоняется выдѣлившеюся одновременно сѣрою, то фармакопея предписываетъ испытывать на мышьякъ отдѣльно, посредствомъ хлористаго олова. Въ реактивной трубочкѣ смѣшиваютъ 2 g. испытуемой кислоты съ 6 ccm. раствора хлористаго олова, и наблюдаютъ, не появится ли въ теченіи часа въ жидкости бураго окрашиванія или—при болѣе значительномъ количествѣ—мути, состоящей изъ металлическаго мышьяка. Реакція объясняется слѣдующимъ уравненіемъ:

$$As_2O_5 + 5\,SnCl_2 + 10\,HCl = 5\,SnCl_4 + 5\,H_2O + As_2.$$

Если смѣсь осталась безцвѣтною по истеченіи одного часа, то фосфорную кислоту можно считать совершенно свободною отъ мышьяка или содержащею менѣе $^1/_{100}$ mg. мышьяка въ 1 ccm. (Flückiger, Apotheker Zeit. 1889 p. 726).

9) Фосфорноамміачная соль часто наблюдалась въ продажной фосфорной кислотѣ. Совѣтуютъ произвести реакцію, потому что подобная примѣсь существенно вліяетъ на уд. вѣсъ кислоты. 5 ccm. раствора ѣдкаго кали смѣшиваютъ съ 2 ccm. фосфорной кислоты, смѣсь подогрѣваютъ и приближаютъ къ ней стеклянную палочку, намоченную разведенною соляною кислотою. При этомъ допускается появленіе паровъ нашатыря въ самомъ незначительномъ количествѣ.

10) Органическія вещества находятся въ кислотѣ, если 2 ccm. кислоты, окрашенные въ красный цвѣтъ 3 каплями раствора марганцовокаліевой соли, потеряютъ красный цвѣтъ послѣ кипяченія. Если обезцвѣчиваніе происходило еще до закипѣнія, то причиной этого служитъ присутствіе или сѣрнистой, или азотной, или фосфористой кислотъ.

11) При опредѣленіи процентнаго содержанія фосфорной кислоты можно довольствоваться провѣркою ея удѣльнаго вѣса. Фармакопея же предписываетъ, чтобы 4,9 g. 25%-фосфорной кислоты, разбавленныя 30 g. воды, послѣ прибавленія 6 капель фенолфталеина, насыщались 25 ccm. нормальнаго раствора ѣдкаго кали (до появленія краснаго окрашиванія жидкости).

Опредѣленіе фосфорной кислоты титрованіемъ сопряжено съ большими затрудненіями вслѣдствіе того, что еще не удалось найти подходящаго индикатора. Лакмусовая краска не пригодна потому, что двуосновная (съ щелочною реакціею) каліевая соль (K_2HPO_4) и одноосновная соль (KH_2PO_4, съ кислою реакціею) между собою не насыщаются, такъ что кислая реакція одной соли появляется рядомъ съ щелочною реакціею другой. При насыщеніи фосфорной кислоты растворомъ ѣдкаго кали и на самомъ дѣлѣ наступаетъ моментъ, когда въ жидкости одновременно красная лакмусовая бумага синѣетъ и синяя краснѣетъ. Подобная реакція называется амфотерною и наблюдается довольно часто въ мочѣ. — Изъ многочисленныхъ способовъ для титрованія фосфорной кислоты, дающихъ болѣе или менѣе точныхъ результатовъ, фармакопея выбрала способъ, предложенный Thomson'омъ, который наблюдалъ, что при образованіи двуосновной (вторичной) фосфорнокаліевой соли фенолфталеинъ производитъ красное окрашиваніе жидкости.

$$\underset{98}{H_3PO_4} + \underset{2\times56}{2KOH} = \underset{\text{двуосновная фосфорнокаліевая соль.}}{K_2HPO_4} + 2H_2O$$

Слѣдовательно, 4,9 g. фосфорной кислоты (H_3PO_4) требуютъ для образованія двуосновной соли 100 ccm. нормальнаго каліеваго раствора, при чемъ 25 ccm. послѣдняго соотвѣтствуютъ содержанію 25% H_3PO_4 въ испытуемой кислотѣ (1 ccm. = 1% H_3PO_4 въ 4,9 g. кислоты).

Сохраненіе. Фосфорная кислота не измѣняется отъ дѣйствія свѣта и воздуха, она не принадлежитъ къ сильнодѣйствующимъ врачебнымъ средствамъ и вслѣдствіе того не требуетъ особыхъ предосторожностей при сохраненіи, кромѣ той, чтобы стклянка была снабжена плотно притертою стеклянною пробкою.

Примѣненіе. Сравнительно съ другими минеральными кислотами, фосфорная кислота слабѣе всѣхъ дѣйствуетъ на организмъ и менѣе разстраиваетъ пищевареніе. Ее прописываютъ при лихорадочныхъ состояніяхъ, при тифѣ и т. д. По однимъ она разжижаетъ кровь, другіе ею пользуются при скорбутѣ и пассивныхъ кровотеченіяхъ; по однимъ она растворяетъ, при ненормальномъ развитіи костей, ихъ твердыя отложенія, по другимъ, наоборотъ, она способствуетъ образованію костей. По этому ее и даютъ при извѣствленіи артерій и экзостозовъ, при недостаточномъ развитіи костной мозоли, при костоѣдѣ, рахитѣ и т. д. По Sundelin'у она специфически дѣйствуетъ на половую сферу, откуда ея примѣненіе при привычной сперматорреѣ, истеріи и вентруальной колике. Pro die 5—15 g. въ сахарной водѣ или микстурахъ. Для каплей преимущественно прописывается Acidum phosphoricum glaciale; если же прописана въ пилюляхъ обыкновенная фосфорная кислота, то, для полученія удобной массы, кислоту выпариваютъ въ фарфоровой чашкѣ до-суха.

*34. Acidum phosphoricum dilutum.

Разведенная фосфорная или ортофосфорная кислота.

Rp. Acidi phosphorici 25%.
Aquae destillatae, singulorum partes aequales.
Misceantur.

Жидкость прозрачная, безцвѣтная, не летучая, безъ запаха, пріятно-кислаго вкуса. Содержитъ 12,5% фосфорной кислоты.

Разведенная фосфорная кислота испытывается такимъ же образомъ, какъ и Acidum phosphoricum, № 33.

4,9 g. разведенной фосфорной кислоты въ 12,5% требуютъ 12,5 ccm. нормальнаго раствора ѣдкаго кали до появленія краснаго окрашиванія жидкости.

Сохраняется въ стклянкѣ съ притертою пробкою.

Разведенная фосфорная кислота, съ содержаніемъ 12,5% нормальной ортофосфорной кислоты представляетъ ту форму даннаго препарата, которая у насъ употребляется въ рецептурѣ, если врачемъ не обозначена крѣпость кислоты. Приготовляется она простымъ смѣшеніемъ равныхъ вѣсовыхъ частей 25%- фосфорной кислоты и перегнанной воды. Для провѣрки правильно произведеннаго смѣшенія совершенно достаточно опредѣлить уд. вѣсъ, который при содержаніи 12,5% кислоты долженъ равняться 1,072, при 15° C. (см. таблицу стр. 156). Опредѣленіе уд. вѣса имѣетъ тѣмъ болѣе основанія, что указанный въ фармакопеѣ способъ титрованія фосфорной кислоты не даетъ результата, отличающагося особою точностью.

Относительно дѣйствія и примѣненія имѣетъ значеніе все то, что уже сообщено при обыкновенной фосфорной кислотѣ. Разумѣется, что она принимается въ двойномъ, противъ указаннаго тамъ, количествѣ.

35. Acidum salicylicum.

Acidum spiricum s. orthooxybenzoïcum. Салициловая кислота. Ортооксибензойная кислота. Salicylsäure. Spirsäure. Salicoylsäure. Acide salicylique. Salicylic acid.

Исторія. Салициловую кислоту получили въ 1839 г. Piria и Ettlin окисленіемъ салицилистой кислоты (салициловаго алдегида); въ 1840 г. Loewig Weidmann доказали ея присутствіе въ цвѣтахъ Spiraea Ulmaria, въ 1843 Cahours нашелъ, что винтергриновое масло (масло Gaultheria procumbens) преимущественно состоитъ изъ метиловаго эѳира салициловой кислоты. Кромѣ указанныхъ случаевъ нахожденія въ природѣ, салициловая кислота получается при химическихъ процессахъ, гдѣ „ортопроизводныя бензола" подвергаются энергическимъ химическимъ операціямъ, напр. при сплавленіи вмѣстѣ съ ѣдкими щелочами (Na OH), индиговой сини, кумаровой кислоты, мелилотовой кислоты и пр., при обработкѣ антраниловой кислоты $C_6H_4NH_2COOH$ (1).(2) съ азотистою кислотою и т. п.

До 60 годовъ, впрочемъ, полученіе салициловой кислоты было ограничено лишь приготовленіемъ ея изъ салицина или винтергриноваго масла.

Только послѣ открытія Kolbe и Lautemann'омъ (1873) синтетическаго способа приготовленія сдѣлалось возможнымъ получить салициловую кислоту въ какомъ угодно количествѣ, и этимъ открыть широкое поле примѣненія даннаго препарата. Здѣсь можно упомянуть, что, вообще, послѣ введенія хлороформа въ ряды лѣкарственныхъ матеріаловъ, при посредствѣ хлоралгидрата и салициловой кислоты начинается, такъ сказать, эра современной терапіи. За первой привилегіей на приготовленіе салициловой кислоты, прекратившейся въ 1888 году, послѣдовалъ цѣлый рядъ другихъ, которыя будутъ упомянуты здѣсь, по крайней мѣрѣ, въ своихъ основныхъ чертахъ.

Мѣстонахожденіе въ природѣ. Салициловая кислота встрѣчается въ свободномъ состояніи въ растеніяхъ, принадлежащихъ къ роду Viola (Манделинъ), въ видѣ метиловаго эѳира салициловой кислоты въ цвѣтахъ Spiraea Ulmaria L., въ эѳирномъ маслѣ Gaultheria procumbens, G. punctata, Gleucocarpa, Monotropa hypopitys, Andromeda Leschenaulti (Monotropa hypopitys принадлежитъ къ семейству Ericaceae и растетъ въ сѣверной Европѣ, какъ паразитное растеніе, на корняхъ сосенъ; Andromeda Leschenaulti, Ericacea, въ Индіи) и Betula lenta, живущей въ Сѣверной Америкѣ.

Приготовленіе. До 70 годовъ салициловая кислота получалась исключительно черезъ выдѣленіе ея изъ производныхъ салициловой кислоты, встрѣчающихся въ природѣ.

Такъ, находящійся въ коркѣ ивы салицинъ стоитъ довольно близко къ салициловой кислотѣ.

$$\text{Салицинъ} = C_6H_7(OH)_4O_2 . C_6H_4 . CH_2 . OH.$$

При сплавленіи салицина съ ѣдкимъ кали, получается въ сплавѣ салицило-каліевая соль, изъ которой выдѣляется салициловая кислота прибавленіемъ соляной кислоты.

Другимъ исходнымъ матеріаломъ служило винтергриновое масло (Oleum Wintergreen), эѳирное масло Gaultheria procumbens, представляющее по своему химическому составу метиловый эѳиръ салиловой кислоты. Изъ него получили салициловую кислоту, при нагрѣваніи съ іодистоводородною или хлористоводородною кислотою, причемъ поглощаются элементы воды,

$$\underset{\text{метиловый эѳиръ салициловой кислоты}}{C_6H_4(OH)COO\boxed{CH_3 + HO}H} = \underset{\text{метиловый спиртъ}}{CH_3OH} + \underset{\text{салициловая кислота}}{C_6H_4(OH)COOH}$$

Или же нагрѣвали винтергриновое масло съ ѣдкимъ кали или натромъ и выдѣляли изъ полученной такимъ образомъ салицилокаліевой или натріевой соли, салициловую кислоту, при помощи соляной кислоты.

$$1.\ \underset{\text{метиловый эѳиръ салициловой кислоты}}{C_6H_4(OH)COO\boxed{CH_3 + HO}K} = \underset{\text{метиловый спиртъ}}{CH_3 . OH} + \underset{\text{салицилокаліевая соль.}}{C_6H_4(OH)COOK}$$
$$\text{гидратъ калія}$$

$$2.\ \underset{\text{салицилокаліевая соль}}{C_6H_4(OH)COO\boxed{K + Cl}H} = \underset{\text{хлористый калій}}{KCl} + \underset{\text{салициловая кислота.}}{C_6H_4(OH)COOH}$$
$$\text{соляная кислота}$$

Но примѣненіе салициловой кислоты на практикѣ сдѣлалось возможнымъ только послѣ того, какъ Kolbe удалось открыть способъ приготовленія кислоты синтетическимъ путемъ.

Различные синтетическіе способы приготовленія салициловой кислоты.

1) По Kolbe (германская привиллегія № 426). Прекращена.

Фенолъ насыщаютъ растворомъ ѣдкаго натра, такъ что получается фенолнатрій $C_6H_5.ONa$, выпариваютъ растворъ въ плоскихъ желѣзныхъ чашкахъ и высушиваютъ, пока не получится мелкая, пыльная масса, красножелтаго цвѣта. Эта масса, представляющая фенолнатрій, очень гигроскопична, она помѣщается въ металлическую реторту и нагрѣвается въ масляной банѣ, сначала приблизительно до 100° С., потомъ при постепенно повышаемой температурѣ, пропускается надъ смѣсью сухая углекислота. Когда содержимое реторты нагрѣлось до 170 –180° С., начинаетъ отгоняться фенолъ, причемъ мало-по-малу переходитъ около половины всего взятаго фенола. Безпрерывно пропуская углекислоту, повышаютъ температуру до 220° и прекращаютъ операцію, когда при указанной температурѣ фенола болѣе не отгоняется.

Содержимое реторты, состоящее изъ салицилокислаго натрія (см. ниже), растворяется въ водѣ и разлагается соляною кислотою, причемъ выдѣляется соляная кислота. Густая смѣсь салициловой кислоты съ хлористымъ патріемъ, съ примѣсью незначительныхъ слѣдовъ фенола, помѣщается въ полотняные мѣшки, выщелачивается небольшимъ количествомъ холодной воды, растворяется въ кипящей водѣ и оставляется для кристаллизаціи. Такъ какъ полученная такимъ образомъ салициловая кислота имѣетъ желтоватый цвѣтъ, то ее насыщаютъ чистою углекальціевою солью; полученную салицилокальціевую соль разлагаютъ соляною кислорою и выдѣлившуюся салициловую кислоту перекристаллизовываютъ изъ воднаго раствора. Существенное значеніе при описанномъ способѣ имѣетъ вѣрное отношеніе количества гидрата натрія и фенола, такъ чтобы было взято на 1 частицу фенола ровно 1 частица гидрата натрія. При избыткѣ фенола фенолнатрій принимаетъ темнобурый цвѣтъ. При неподходящей пропорціи обоихъ веществъ, кромѣ того, получается менѣе салициловой кислоты.

Гидратъ натрія нельзя замѣнить при этомъ способѣ гидратомъ калія, такъ какъ при подобной обработкѣ фенолкалія $C_6H_5.OK$ получается не салициловая кислота, а изомерная послѣдней—параоксибензойная кислота. Такъ какъ, равнымъ же образомъ, при пользованіи даннымъ способомъ изъ гомологовъ фенола образуются и гомологи салициловой кислоты, то слѣдуетъ употреблять для полученія чистой салициловой кислоты достаточно чистый—свободный отъ крезоловъ—фенолъ. — При слишкомъ высокой температурѣ получается, вслѣдствіе перемѣщенія молекулъ,—параоксибензойная кислота; при чрезмѣрной продолжительности процесса, вслѣдствіе продолжительнаго дѣйствія углекислоты на образовавшуюся уже салицилонатріевую соль—окси-изофталевая кислота.

Химическій процессъ, происходящій при описанномъ способѣ, Kolbe объясняетъ тѣмъ, что при нагрѣваніи фенолнатрія образуется сперва динатрій-фенолатъ и свободный фенолъ, а изъ перваго подъ вліяніемъ углекислоты—динатрій-салицилатъ:

1. $2\,[C_6H_5ONa] = C_6H_5OH + C_6H_4{<}^{ONa}_{Na}$

фенолнатрій — фенолъ — динатрій-фенолатъ.

2. $C_6H_4{<}^{ONa}_{Na} + CO_2 = C_6H_4{<}^{ONa}_{COONa}$

динатрій-фенолатъ — углекислота — динатрій-салицилатъ.

Но между тѣмъ доказано совмѣстными работами R. Schmitt'a съ его учениками, что интерпретація эта не вѣрна, что напротивъ того, изъ сухого фенолнатрія и сухой углекислоты образуется на холодѣ сначала „фенилуглеватріевая соль“, которая

$$C_6H_5ONa + CO_2 = CO_2{<}^{OC_6H_5}_{Na}$$

фенолнатрій — углекислота — фенилуглеватріевая соль

при скоромъ нагрѣваніи до 120—140°, подъ давленіемъ, переходитъ въ мононатрій-салицилатъ:

$$CO_2{<}^{OC_6H_5}_{Na} = C_6H_4{<}^{CO_2Na}_{OH}$$

фенилуглеватріевая соль — мононатрій-салицилатъ.

При медленномъ нагрѣваніи на воздухѣ фенилуглеватріевая соль расщепляется снова на фенолнатрій и углекислоту, при образованіи незначительнаго количества салициловой кислоты; подъ дѣйствіемъ воды она распадается сейчасъ-же на фенолъ и угленатріевую соль. На этихъ фактахъ основанъ способъ приготовленія № 4.

2) По W. Hentschel'y (Герм. прив. 24151. 27609. 30172. уступлена фирмѣ Hofmann и Schoetensack). При дѣйствіи хлорокиси углерода ($COCl_2$) на фенолъ получается дифенилкарбонатъ, который обрабатывается щелочами при различныхъ условіяхъ.

$$CO\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix} + \begin{matrix}Na\\Na\end{matrix}OC_6H_5 = 2\,NaCl + CO<\begin{matrix}OC_6H_5\\OC_6H_5\end{matrix}$$

хлорокись углерода — фенолнатрій — хлористый натрій — дифенилкарбонатъ

$$CO<\begin{matrix}OC_6H_5\\OC_6H_5\end{matrix} + NaOH = C_6H_5.OH + C_6H_4<\begin{matrix}OH\\COONa\end{matrix}$$

дифенилкарбонатъ — гидратъ натрія — фенолъ — салицилонатріевая соль.

3) Chemische Fabrik auf Actien, vorm. E. Schering (Герм. прив. 28985, прекращена 1885). Дифенилкарбонатъ нагрѣвается до 160—170° вмѣстѣ съ фенолнатріемъ.

$$CO(OC_6H_5)_2 + 2\,C_6H_5ONa = C_6H_4ONa.COONa + C_6H_5OH + (C_6H_5)_2O$$

дифенилкарбонатъ — фенолнатрій — динатрійсалицилатъ — фенолъ — дифениловый эѳиръ

При этомъ образуются динатрійсалицилатъ, фенолъ и дифениловый эѳиръ.

4) R. Schmitt (Герм. прив. 29939. 38742, передана Dr. v. Heyden Nachf.). Сухія фенолощелочныя соли насыщаются при обыкновенной температурѣ сухою углекислотою и полученная фенилугленатріевая соль нагрѣвается до 120—140° въ плотно закупориваемомъ аппаратѣ, при чемъ происходитъ превращеніе послѣдней въ салицилову кислоту.—Углекислоту можно въ самомъ началѣ накачивать въ аппаратъ подъ давленіемъ. Еще можно употреблять твердую углекислоту.

Какъ видно, всѣ способы, которые, впрочемъ, пригодны также и для полученія гомологовъ салициловой кислоты, основываются на томъ, что фенолъ въ присутствіи щелочей подвергается при подходящихъ условіяхъ дѣйствію углекислоты или ея производныхъ. Въ результатѣ получается во всѣхъ случаяхъ салицилонатріевая соль (моно- или динатрійсалицилатъ). Эта легкорастворимая соль растворяется въ водѣ и изъ раствора выдѣляется трудно растворимая салициловая кислота, при помощи соляной кислоты, и подвергается дальнѣйшей очисткѣ, напр. перекристаллизованіемъ изъ воды, перегонкѣ вмѣстѣ съ водяными парами подъ давленіемъ, превращеніемъ въ известковую соль (при нагрѣваніи съ водою и углекальціевою солью) и выдѣленіемъ изъ послѣдней посредствомъ соляной кислоты, наконецъ, посредствомъ діализа раствора въ разведенномъ спиртѣ.

Если былъ взятъ для приготовленія довольно чистый фенолъ, то получается и соотвѣтственно чистая салициловая кислота, если употребляемый фенолъ содержалъ примѣси крезоловъ, то полученная салициловая кислота, разумѣется, содержитъ болѣе или менѣе значительныя примѣси крезотиновой кислоты. Ниже мы вернемся къ этому важному обстоятельству.

Торговые сорта. Въ торговлю салициловая кислота поступаетъ преимущественно въ трехъ видахъ.

1) Аморфная или осажденная салициловая кислота для невооруженнаго глаза на самомъ дѣлѣ имѣетъ аморфный видъ, но состоитъ изъ мельчайшихъ микрокристаллическихъ иголокъ. Это тотъ же самый препаратъ, который получается при выдѣленіи салициловой кислоты изъ раствора ея натріевой соли посредствомъ соляной кислоты. Она обыкновенно имѣетъ желтоватый или красноватый цвѣтъ и съ хлоромъ не даетъ совершенно чистаго раствора. Кромѣ того она содержитъ фенолъ. Нѣкоторые фабриканты стараются скрывать желтое окрашиваніе прибавленіемъ синей краски, которая показывается въ хлорномъ растворѣ кислоты. Этотъ сортъ никакъ не можетъ служить фармацевтическимъ цѣлямъ.

2) Acidum salicylicum recrystallisatum, представляетъ безцвѣтную салициловую кислоту, образующую легко замѣтныя кристаллическія иголки; получается перекристаллизовываніемъ аморфной

или осажденной салициловой кислоты. Хорошіе сорта даннаго препарата, напр., изъ фабрики Dr. v. Heyden Nachf. и Chem. Fabr. auf Actien, vorm. E. Schering, соотвѣтствуютъ вполнѣ требованіямъ фармакопеи.

3) Acidum salicylicum dialysatum получается изъ перекристаллизованной кислоты посредствомъ діализа ея раствора въ разведенномъ спиртѣ. Она представляетъ самый чистый сортъ и можетъ служить преимущественно для фармацевтическаго употребленія.

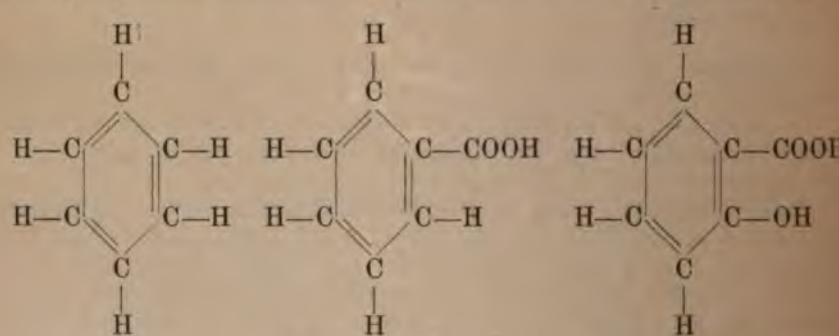
Свойства. Въ фармакопею помѣщена, какъ Acidum salicylicum, приблизительно чистая салициловая кислота.

Она образуетъ кристаллическій, бѣлый, волюминозный порошокъ, или мельчайшіе игольчатые, блестящіе, бѣлые кристаллы, уд. вѣса 1,443, безъ запаха, сладковато-кислаго и раздражающаго, вяжущаго вкуса. Плавится при 156,8° (по фармакопеѣ при 157°) и возгоняется при осторожномъ нагрѣваніи до 200° безъ разложенія. При быстромъ нагрѣваніи распадается на фенолъ и углекислоту, причемъ пары пахнутъ феноломъ.

1 ч. салициловой кислоты растворяется приблизительно въ 1500 ч. воды при 0°, въ 700 ч. воды при 10°, въ 500 ч. воды при 15°, въ 15 ч. кипящей воды, далѣе въ 2 ч. безводнаго спирта, въ 2,5 ч. спирта 90°, въ 2 ч. эѳира, въ 80 ч. холоднаго хлороформа, въ 3,5 ч. амиловаго спирта, въ 60 ч. глицерина, въ 60—70 ч. жирнаго масла, въ 80 ч. бензола, а также въ сѣроуглеродѣ, эѳирныхъ маслахъ и фенолѣ.

Въ присутствіи фосфорнонатріевой соли или буры растворимость салициловой кислоты въ водѣ значительно увеличивается, но водные растворы салициловой кислоты съ бурою имѣютъ интенсивно-горькій вкусъ.

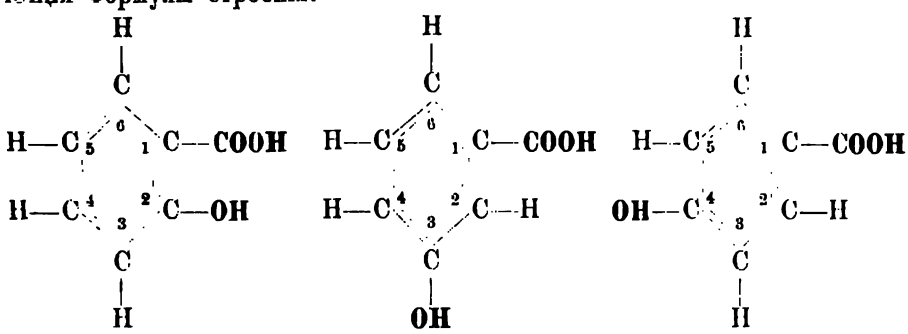
Химія. Формула салициловой кислоты = $C_7H_6O_3$, ея частичный вѣсъ = 138. По химическому строенію ее можно принять за орто-оксибензойную кислоту; связь между бензоломъ, бензойной кислотою и салициловою кислотою видна изъ слѣдующихъ формулъ:



бензолъ бензойная кислота салициловая кислота.

Такъ какъ оксибензойная кислота представляетъ производ... бензола, въ которомъ замѣщены два атома H, то по теоріи мо... предполагать три изомерныхъ оксибензойныхъ кислоты, смотря мѣстоположенію, которое занимаютъ по отношенію одна къ дру...

группы OH и COOH. Всѣ три изомеры извѣстны и имѣютъ слѣдующія формулы строенія:



ортооксибензойная кислота (1 : 2) = салициловая кислота | метаоксибензойная кислота (1 : 3) | параоксибензойная кислота (1 : 4)

Ихъ различаютъ какъ ортооксибензойную кислоту=салициловую кислоту, точка плавленія 156,8; метаоксибензойную кислоту, точка плавленія 200° и параоксибензойную кислоту, точка плавленія 210° (безводная).

При ближайшемъ разсмотрѣніи формулы салициловой кислоты $C_6H_4\begin{matrix}COOH\\OH\end{matrix}$ оказывается, что соединеніе содержитъ одну OH-группу и одну COOH- (карбоксиловую) группу. Вслѣдствіе того, салициловая кислота есть одноосновная, но въ то же время двухатомная кислота.

При образованіи солей замѣщается металломъ сперва водородный атомъ карбоксиловой группы, а потомъ уже водородный атомъ феноловой группы. При дѣйствіи углекислаго натрія соли напр., на салициловую кислоту, образуется, даже при большомъ избыткѣ первой, всегда только однонатріевосалициловая соль, также и при дѣйствіи углекислой соли — однокальціевосалициловая соль. Но при дѣйствіи на салициловую кислоту гидрата натрія или кальція въ избыткѣ, образуются двунатріевосалициловая или двукальціевосалициловая соли.

	первичная соль	вторичная соль
$C_6H_4\begin{matrix}COOH\\OH\end{matrix}$	$C_6H_4\begin{matrix}COONa\\OH\end{matrix}$	$C_6H_4\begin{matrix}COONa\\ONa\end{matrix}$
салициловая кислота	однонатріевосалициловая соль	двунатріевосалициловая соль.

Изъ приведенныхъ солей имѣютъ болѣе значенія первичныя, соотвѣтствующія формулѣ $C_6H_4OH.COONa$. Во первыхъ, потому, что онѣ болѣе прочны и болѣе охарактеризованы, вслѣдствіе чего онѣ и лучше извѣстны и затѣмъ потому, что только онѣ до сихъ поръ нашли себѣ практическое примѣненіе, онѣ и легче растворимы. Вторичныя соли менѣе извѣстны, менѣе прочны, вообще, менѣе изслѣдованы, также и труднѣе первыхъ растворимы. Изъ солей имѣютъ значеніе въ фармаціи слѣдующія:

Салицилонатріевая соль, Natrium salicylicum, $C_7H_5O_3Na + {}^1/_2H_2O$, легко растворимая въ водѣ и въ спиртѣ.

Салицилокаліевая соль, Kalium salicylicum, $C_7H_5O_3K + {}^1/_2H_2O$, легко растворимая въ водѣ и спиртѣ.

Салицилоамміачная соль, Ammonium salicylicum, $C_7H_5O_3NH_4$, легко растворимыя, шелковистыя иголки.

Салицилокальціевая соль, Calcium salicylicum, $(C_7H_5O_3)_2Ca + 2H_2O$, приготовляется насыщеніемъ салициловой кислоты углекальціевою солью. Трудно растворимые въ холодной водѣ октаэдры.

Салицилостронціевая соль, $(C_7H_5O_3)_2Sr + 2H_2O$, большіе блестящіе кристаллы.

Салицилобаріевая соль, $(C_7H_5O_3)_2Ba + H_2O$, короткія иголки, легко растворимыя въ водѣ.

Салициломагніевая соль, Magnesium salicylicum, $(C_7H_5O_3)_2Mg + 4H_2O$, растворимая въ 10 ч. воды, а также въ спиртѣ.

Салицилоцинковая соль, Zincum salicylicum, $(C_7H_5O_3)_2Zn + 3H_2O$, растворимая въ 15 ч. воды.

Салицилосвинцовая соль, Plumbum salicylicum $(C_7H_5O_3)_2Pb + H_2O$, приготовляется изъ салициловой кислоты, воды и углесвинцовой соли, легко растворимая въ горячей водѣ.

Салициломѣдная соль, Cuprum salicylicum, $(C_7H_5O_3)_2Cu + 4H_2O$, получается перемѣщеніемъ салицилобаріевой соли съ сѣрномѣдной солью. Синезеленыя иголки, легко растворимыя въ водѣ и спиртѣ.

Салицилосеребряная соль, $C_7H_5O_3Ag$, получается осажденіемъ салицилонатріевой соли азотносеребряною солью въ видѣ прозрачныхъ, очень блестящихъ иголокъ.

Салицилортутная соль, вторичная, Hydrargyrum salicylicum $C_7H_4O_3Hg$. При кипяченіи желтой окиси ртути съ водою и салициловою кислотою; бѣлый аморфный порошокъ, растворимый въ растворѣ ѣдкаго натра, а также въ растворѣ поваренной соли.

Салициловисмутовая соль, основная, Bismuthum salicylicum, $Bi(C_7H_5O_3)_3 + Bi_2O_3$, осажденіемъ азотновисмутовой соли посредствомъ салицилонатріевой соли и промываніемъ до исчезновенія реакціи салициловой кислоты.

Салициложелѣзная соль извѣстна только въ водномъ растворѣ, имѣющемъ фіолетовый цвѣтъ.

Салициловая кислота образуетъ также и эѳиры, изъ которыхъ болѣе важные соотвѣтствуютъ первичнымъ солямъ. Они получаются при смѣшиваніи салицилонатріевой соли съ іодангидридомъ спиртовъ или съ солями эѳирсѣрной кислоты, а также и просто при дѣйствіи сѣрной кислоты (или другихъ уплотняющихъ веществъ) на смѣсь салициловой кислоты съ соотвѣтствующими алкоголями. Болѣе всѣхъ извѣстный эѳиръ салициловой кислоты мы имѣемъ въ салицилометиловомъ эѳирѣ $C_6H_4 . OH . COO CH_3$, главной составной части винтергриноваго масла, и приготовляемомъ въ значительномъ количествѣ изъ синтетической салициловой кислоты, для замѣненія естественнаго продукта.

Салицило-метиловый эѳиръ $C_6H_4 . OH . COO CH_3$, главная составная часть винтергриноваго масла, получается искусственнымъ образомъ при перегонкѣ 2 ч. салициловой кислоты, 2 ч. метиловаго спирта и 1 ч. крѣпкой сѣрной кислоты. Точка кипѣнія = 220°. Безцвѣтная жидкость, съ пріятнымъ запахомъ.

Салицило-этиловый эѳиръ $C_6H_4 . OH . COO C_2H_5$, приготовляется какъ предъидущее соединеніе изъ салициловой кислоты, этиловаго спирта и крѣпкой сѣрной кислоты. Жидкость съ запахомъ, сходнымъ съ винтергриновымъ масломъ. Точка кипѣнія = 231°.

Салицило-фениловый эѳиръ $C_6H_4 . OH . COO C_6H_5$ = салолъ; см. № 577.

Салицило-βнафтиловый эѳиръ $C_6H_4 . OH . COO C_{10}H_7$ = бетолъ, дѣйствіемъ хлорокиси фосфора на молекулярную смѣсь салицилонатріевой соли и феленолнатрія. Блестящіе, безцвѣтные пластинки. Точка плавленія 95°.

Важнымъ химическимъ измѣненіемъ, которому подвергается салициловая кислота, слѣдуетъ считать ея распаденіе на фенолъ и углекислоту. Оно происходитъ, не только при быстромъ нагрѣваніи одной салициловой кислоты, но и при нагрѣваніи ея вмѣстѣ

водою въ запаянной трубочкѣ; далѣе, при нагрѣваніи съ соляною кислотою, іодистоводородною кислотою и разведенною сѣрною кислотою.— Соли салициловой кислоты со щелочными металлами перемѣщаются при нагрѣваніи болѣе или менѣе легко, преимущественно въ параоксибензойную кислоту. — При дѣйствіи ангидрида сѣрной кислоты на сухую салициловую кислоту получается сульфосалициловая кислота $C_7H_6SO_6$, при нагрѣваніи съ перекисью марганца или двухромокаліевою солью и разведенною сѣрною кислотою салициловая кислота окисляется на углекислоту и муравьиную кислоту. Посредствомъ крѣпкой азотной кислоты получается на холодѣ нитросалициловая кислота $C_7H_5NO_5$, при дѣйствіи хлора на салициловую кислоту образуется монохлорсалициловая кислота $C_7H_5ClO_3$ и дихлорсалициловая кислота $C_7H_4Cl_2O_3$, дѣйствіемъ Бертоллетовой соли и соляной кислоты хлоранилъ (перхлорхинонъ). Бромъ образуетъ съ салициловою кислотою монобром- и дибромсалициловую кислоты, обѣ безцвѣтныя, и при дальнѣйшемъ дѣйствіи большого избытка брома трибромсалициловую кислоту, кристаллизующуюся въ желтоватыхъ призмахъ. При сплавленіи салициловой кислоты съ іодомъ получается смѣсь моно- ди- и триіодсалициловыхъ кислотъ.

Изъ реакцій салициловой кислоты болѣе замѣчательны слѣдующія:

1) водный растворъ салициловой кислоты или ея солей даетъ съ растворомъ хлорнаго желѣза сине-фіолетовую окраску, а въ сильно разбавленномъ видѣ (1 : 100,000) — фіолетово-красную. Минеральныя кислоты и щелочи препятствуютъ появленію реакціи.

2) Первичныя щелочныя соли салициловой кислоты даютъ съ азотносеребряною солью бѣлый осадокъ (салицилистая кислота даетъ желтый осадокъ).

3) При нагрѣваніи салициловой кислоты или ея солей со спиртомъ и крѣпкою сѣрною кислотою появляется характерный запахъ винтергриноваго масла.

4) Въ очень разведенныхъ водныхъ растворахъ салициловой кислоты получается по прибавленіи бромной воды нерастворимый бѣлый осадокъ (состоящій изъ монобромсалициловой и дибромсалициловой кислотъ). Впрочемъ, имѣетъ значеніе для опредѣленія салициловой кислоты ея трудная растворимость и способность кристаллизоваться. Ея изомеры: метаоксибензойная и параоксибензойная кислоты, не даютъ фіолетоваго окрашиванія съ хлорнымъ желѣзомъ.

Имѣющаяся въ торговлѣ, даже назначенная для медицинскаго употребленія, салициловая кислота не совсѣмъ чиста, а содержитъ всегда разныя количества крезотиновыхъ кислотъ, иногда параоксибензойную кислоту и оксиизофталевую кислоту. Присутствіе крезотиновой кислоты не безразлично, потому что салициловая кислота съ примѣсью 5% крезотиновой кислоты уже болѣе не даетъ кристаллизующуюся салицилонатріевую соль. Кромѣ того примѣсь 3—4 % крезотинонатріевой соли къ салицилонатріевой соли дѣлаетъ послѣднюю неудобной для нѣкоторыхъ цѣлей. Подобная салицилонатріевая соль даетъ, напр., маркія или мыльныя лепешки!

Чистая салициловая кислота. Если желаютъ изъ продажной кислоты приготовить чистую салициловую кислоту, то поступаютъ слѣдующимъ образомъ: въ объемистую колбу помѣщаютъ желаемое количество салициловой кислоты, обли-

ютъ достаточнымъ количествомъ теплой перегнанной воды и прибавляютъ небольшими порціями, при нагрѣваніи, мало-по-малу избытокъ чистой (свободной отъ желѣза) углекальціевой соли. Сейчасъ-же по насыщеніи кислоты жидкость отфильтровывается и фильтратъ выпаривается до образованія кристалловъ. Очень трудно растворимые кристаллы салицилокальціевой соли еще разъ перекристаллизовываются изъ горячей воды, наконецъ, разлагаются соляною кислотою и выдѣлившаяся салициловая кислота очищается сперва промываніемъ водою, а наконецъ повторною кристаллизаціею изъ воды.

Въ послѣднее время заявлена привиллегія въ Германіи P. W. Hofmann'омъ на способъ полученія чистой салициловой кислоты, состоящей въ томъ, что къ раствору простой салициловой кислоты прибавляютъ растворъ хлористаго олова. Послѣдній выдѣляетъ изъ салициловаго раствора маслянистую, темную массу, собирающуюся на днѣ сосуда, между тѣмъ, какъ находящаяся надъ нею жидкость дѣлается совершенно безцвѣтною и прозрачною. Изъ послѣдней выдѣляется чистая салициловая кислота посредствомъ соляной кислоты и промывается водою, для освобожденія отъ излишней соляной кислоты.

Испытаніе. Какъ реакцію тождества фармакопея приводитъ, что водный растворъ салициловой кислоты отъ раствора хлорнаго желѣза окрашивается въ сине-фіолетовый цвѣтъ, а сильно разбавленный (1 : 100,000) — въ фіолетово-красный, исчезающій отъ щелочей и кислотъ. Можно прибавить, что синефіолетовое окрашиваніе получается съ хлорнымъ желѣзомъ и въ спиртномъ растворѣ. См. Acidum carbolicum, стр. 71.

Предписанное испытаніе простирается на опредѣленіе безцвѣтности, точки плавленія, полученіе прозрачнаго раствора съ эѳиромъ, отношеніе къ сѣрной кислотѣ, опредѣленіе примѣсей фенола и красящихъ веществъ и сгаранія безъ остатка.

1) Салициловая кислота должна быть бѣлая, безъ запаха и легко растворяться въ спиртѣ, а также и въ эѳирѣ. На это, на первый взглядъ не важное испытаніе, слѣдуетъ, однакожъ, обратить особое вниманіе. Опытный глазъ уже по цвѣту (желтоватому, синеватому) иногда можетъ опредѣлить подмѣси въ препаратѣ. Видимо окрашенные препараты безусловно исключаются изъ употребленія. Для опредѣленія отсутствія запаха нюхаютъ осторожно салициловую кислоту, которая нѣкоторое время находилась въ покоѣ, для того, чтобы не подвергать слизистую оболочку носа раздраженію, производимому самою салициловою кислотою.—При раствореніи небольшого количества салициловой кислоты (1—2 g.) въ 10 ccm. эѳира, долженъ получиться прозрачный, безцвѣтный, чистый растворъ. Если растворъ получается мутный, или черезъ нѣкоторое время является осадокъ, то это можетъ служить достаточною причиною, считать такую салициловую кислоту подозрительною. Тою же реакціею можно доказать присутствіе красящихъ примѣсей въ салициловой кислотѣ вслѣдствіе недостаточной чистоты ея или находящихся здѣсь для скрытія незначительнаго окрашиванія.

2) Точка плавленія должна находиться при 157°. Чистая салициловая кислота плавится при 156,8°. Содержаніе крезотиновой кислоты въ салициловой кислотѣ оказываетъ вліяніе на точку плавленія такимъ образомъ, что окончаніе плавленія понижается. Примѣсь 5% крезотиновой кислоты понижаетъ окончаніе плавленія приблизительно на 3,5°. Для опредѣленія точки плавленія ссыпаютъ просушенную въ эксиккаторѣ надъ сѣрною кислотою салициловую кислоту, въ возможно тонкія трубочки, нагрѣваютъ сѣрную кислоту + термометръ почти до 150° и погружаютъ въ нее трубочки съ салициловою кислотою. Кислота, полное сплавленіе которой при описанныхъ условіяхъ оканчивается при 156—157°, можетъ считаться достаточно чистою.

3) Около 0,5 g. салициловой кислоты растворяютъ въ 5 сет. спирта, и предоставляютъ растворъ на часовомъ стеклышкѣ добровольному испаренію, при чемъ покрываютъ стеклышко опрокинутымъ стаканомъ, края котораго опираются на трехъ пробкахъ, чтобы защищать растворъ отъ пыли. По испареніи спирта осматриваютъ остатокъ надъ бѣлой подкладкой. Чистая салициловая кислота образуетъ совершенно бѣлый остатокъ, нечистая кислота—болѣе или менѣе окрашенный, причемъ крайніе края окрашены болѣе интенсивно. Здѣсь можно будетъ наблюдать также и нарочно прибавленныя красящіе вещества, о которыхъ уже было упомянуто при описаніи эѳирнаго раствора. Важно здѣсь, разумѣется, чтобы спиртъ самъ не содержалъ красящихъ примѣсей, что нерѣдко случается.

4) Сухую пробирную трубочку выполаскиваютъ крѣпкою сѣрною кислотою, всыпаютъ въ нее 1 g. салициловой кислоты и прибавляютъ около 6 g. крѣпкой сѣрной кислоты. При осторожномъ взбалтываніи долженъ получиться почти безцвѣтный растворъ, имѣющій цвѣтъ свѣтлаго бѣлаго вина. По прибавленіи воды салициловая кислота опять выдѣляется въ неизмѣненномъ видѣ. Нѣкоторыя органическія примѣси, которыя трудно опредѣлить подробнѣе, причиняютъ болѣе или менѣе интенсивное окрашиваніе сѣрной кислоты, но не слѣдуетъ вводить себя въ заблужденіе случайно попавшими въ кислоту разными бумажными обрывками, пылью и т. п., которыя также окрашиваютъ сѣрную кислоту въ бурый цвѣтъ.

5) Въ эрленмейерской колбочкѣ обливаютъ 1 g. салициловой кислоты 10 сет. раствора углекислаго натрія, такъ, чтобы освобожденный отъ углекислоты (при осторожномъ нагрѣваніи) растворъ имѣлъ ясно щелочную реакцію. По остываніи взбалтываютъ растворъ съ равнымъ количествомъ эѳира, сливаютъ послѣ отстаиванія эѳирный слой черезъ сухой фильтръ и подвергаютъ фильтратъ добровольному испаренію въ чистомъ мѣстѣ, гдѣ нѣтъ пыли. Долженъ получиться лишь незначительный остатокъ, который не пахнетъ феноломъ; въ противномъ же случаѣ салициловая кислота содержитъ примѣси карболовой кислоты. Реакція основывается на томъ, что салициловая кислота образуетъ съ углекислымъ натріемъ солью салицилонатріевую соль, которая въ эѳирѣ почти нерастворима. Карболовая кислота не даетъ съ углекислымъ натріемъ солью солеобразнаго соединенія, слѣдовательно переходитъ въ эѳиръ и остается при испареніи послѣдняго. Но такъ, какъ эѳиръ растворяетъ воду, которая съ своей стороны содержитъ незначительныя количества натріевыхъ солей, то по испареніи эѳира все таки получается незначительный остатокъ. Вслѣдствіе этого не безъ основанія требуется, чтобы полученный остатокъ не имѣлъ запаха карболовой кислоты.

6) 1 g. салициловой кислоты растворяютъ въ 10 сет. спирта, прибавляютъ 5—10 капель азотной кислоты и нѣсколько капель раствора азотносеребряной соли, не должно получиться бѣлой мути изъ хлористаго серебра; появленіе же ея указываетъ на соляную кислоту, которая была употреблена при приготовленіи препарата и обыкновенно присутствуетъ въ видѣ поваренной соли.

7) При накаливаніи 0,1 g. салициловой кислоты на платиновой пластинкѣ, кислота загорается и сгараетъ коптящимъ, свѣтящимся пламенемъ, не оставляя вѣсомаго остатка. Еле замѣтный налетъ на плас-

тинкѣ и есть въ большинствѣ случаевъ весь остатокъ. Если же онъ болѣе замѣтенъ, то его опредѣляютъ, сжигая напр., 5 g. салициловой кислоты и взвѣшивая. Составъ огнепостояннаго остатка образуютъ хлористый натрій или кальціевыя соединенія.

Испытаніе а) на крезотиновую кислоту. 3 g. салициловой кислоты помѣщаются въ 200-сем. колбочку, содержащую кипящую смѣсь 15 сет. воды и 1—2 g. углекальціевой соли (свободной отъ желѣза). Послѣ нейтрализаціи нефильтрованную жидкость выпариваютъ надъ открытымъ огнемъ, постоянно взбалтывая колбочку, до 5 сет., такъ, чтобы изъ кипящей жидкости началось уже сильное выдѣленіе кристалловъ. По остываніи, разбавленный небольшимъ количествомъ воды, маточный разсолъ сливается въ широкую реактивную трубочку, въ которой онъ выпаривается до 1 сет и превращается въ кристаллы посредствомъ тренія стеклянною палочкою. Прибавляютъ 1 сет. воды, сливаютъ маточный разсолъ въ другую реактивную трубочку черезъ воронку, слегка закрытую ватою. При выпариваніи еще разъ до 1 сет. и прибавленіи соляной кислоты получается, если салициловая кислота содержитъ 3—5% крезотиновой кислоты, довольно значительное количество кислотной смѣси, которая сплавляется подъ горячею водою и собирается въ видѣ маслообразныхъ капель на днѣ реактивной трубочки. Въ препаратахъ, содержащихъ 0,5—1% крезотиновой кислоты, описанное явленіе не наблюдается; выдѣляемое изъ нихъ посредствомъ соляной кислоты количество крезотиновой кислоты слишкомъ незначительно, и не плавится при нагрѣваніи воды до кипѣнія.

b) α-окси-изофталевая кислота $C_6H_3OH.COOH.COOH$ (1:2:4) отдѣляется, будто, отъ салициловой кислоты при обработкѣ съ хлороформомъ, не содержащимъ спирта; между тѣмъ какъ салициловая кислота въ названномъ растворителѣ растворяется, α-окси-изофталевая кислота въ ней не растворяется. — Гораздо лучше подвергать салицилову кислоту перегонкѣ вмѣстѣ съ водяными парами, при чемъ α-окси-изофталевая кислота остается въ видѣ сѣраго порошка или сѣрыхъ пузырьковъ и можетъ быть очищаема посредствомъ кристаллизаціи изъ горячей соляной кислоты. Точка плавленія 300—305°. Ея серебряная соль трудно растворима.

Сохраненіе. Особыхъ правилъ для сохраненія салициловой кислоты не требуется, такъ какъ она не принадлежитъ къ сильнодѣйствующимъ средствамъ и не подвергается въ чистомъ видѣ измѣненіямъ при дѣйствіи воздуха и свѣта.

При манипуляціяхъ съ салициловою кислотою слѣдуетъ стараться, какъ можно меньше произвести пыли, такъ какъ мелкая пыль салициловой кислоты сильно раздражаетъ дыхательные органы.

Дѣйствіе и примѣненіе. Салициловая кислота задерживаетъ броженіе и гніеніе, вслѣдствіе чего она часто примѣняется въ домашнемъ быту, медицинѣ и техникѣ. Какъ антисептическое, она энергичнѣе дѣйствуетъ на организованныя, чѣмъ на неорганизованныя вещества и сильнѣе въ водныхъ и спиртныхъ растворахъ, чѣмъ въ масляныхъ. Въ сухомъ видѣ или концентрированномъ растворѣ она дѣйствуетъ какъ прижигающее, на чемъ и основывается ея вліяніе на мозоли. Внутрь принятая, она понижаетъ температуру и выдѣляетъ потъ, а также задерживаетъ броженіе въ желудкѣ и кишечникѣ. Токсическія дозы вызываютъ параличъ дыхательныхъ центровъ. — Наружно салициловая кислота примѣняется въ самыхъ разнообразныхъ формахъ, въ мазяхъ, растворахъ, присыпкахъ и т. д. при ранахъ, болѣзняхъ кожи, рта, зубовъ, горла и проч. Не слѣдуетъ забывать, что только свободная кислота обладаетъ антисептическими свойствами, а не ея соли. Внутрь ее почти уже не даютъ, вслѣдствіе сильнаго раздраженія слизистой оболочки, а всегда замѣняютъ салициловымъ натромъ — при остромъ сочленовномъ ревматизмѣ, мигренѣ и др. болѣзняхъ. Какъ на вредныя побочныя дѣйствія указываемъ на слѣдующія: потрясающій ознобъ, тяжесть въ головѣ, сильный шумъ въ ушахъ, коллапсъ, тошнота, альбуминурія и отеки.

Въ мочу салициловая кислота переходитъ отчасти въ видѣ салицилуровой кислоты. Присутствіе послѣдней въ мочѣ доказывается взбалтываніемъ подкисленной мочи съ эопромъ и испытаніемъ, посредствомъ хлорнаго желѣза, остатка послѣ выпариванія эопра (фіолетовое окрашиваніе). Тою же реакціею салициловая кислота доказывается въ съѣстныхъ и вкусовыхъ припасахъ, но въ послѣднемъ случаѣ лучше употреблять, для взбалтыванія, смѣсь равныхъ частей простого и петрольнаго эопровъ.

Въ домашнемъ быту и техникѣ, для предохраненія отъ порчи пищевыхъ продуктовъ, прямѣняютъ очень часто салициловую кислоту, хотя еще не вполнѣ убѣдились въ ея безвредности. Присутствіе 0,02% салициловой кислоты задерживаетъ свертываніе молока на 60 часовъ, 0,04%—на 82 часа, а 0,06%—даже на 8 сутокъ.

Большія количества салициловой кислоты употребляются для приготовленія „хризаминовъ", т. е. очень прочныхъ желтыхъ красокъ, получаемыхъ при дѣйствіи тетразодифенила, тетразодитолила и тетразодиксилила на салициловую кислоту или ея изомеры.—Также расходится много кислоты для фабрикаціи бѣльевыхъ препаратовъ, клея, желатины, кишечныхъ струнъ, вообще, при обработкѣ легко портящихся органическихъ веществъ.

Салициловый коллодій, отъ мозолей, состоитъ изъ 1 ч. салициловой кислоты, 10 ч. коллодія и 1 ч. Extr. Cannabis ind.

Салициловое зубное полосканіе. Acid. salicyl. 1 g., Spirit. Vini 70% 150 g., Ol. Menth. pip. gutt. 5, Ol. Rosar. gutt. 2, Tinct Coccionellae q. s.

Салициловая марля по Bruns'y. 1 kg. обезжиренной марли (около 25 метровъ) требуетъ около 2,5 литровъ жидкости. Для приготовленія 5%-марли пропитываютъ 1 kg. марли растворомъ изъ 50 g. салициловой кислоты и 20 g. кастороваго масла (или Ol. Ricini и Colophon. àà 10 g.) въ 2,43 литра спирта и высушиваютъ въ тепломъ мѣстѣ. Чтобы получить 10%-марли, пропитываютъ 1 kg. марли растворомъ изъ 100 g. салициловой кислоты и 40 g. кастороваго масла (или Ol. Ricini, Colophon. àà 20 g.) въ 2,36 литра спирта и высушиваютъ.

Салициловая вата, салициловая джута (Jute) Bruns'a. Для приготовленія 5%-салициловой ваты пропитываютъ 1 kg. ваты 4 литрами раствора, состоящаго изъ 50 g. салициловой кислоты и 20 g. кастороваго масла (или Ol. Ricini, Colophon. àà 10 g.) въ 3,930 литра (3930 ccm.) спирта.

10%-вата получается при пропитываніи 1 kg. ваты растворомъ изъ 100 g. салициловой кислоты, 40 g. кастороваго масла (или Ol. Ricini, Colophon. àà 20 g.) въ 4,860 литра (4860 ccm.) спирта.

Для полученія салициловой джуты слѣдуетъ брать, на 1 kg. джута, растворъ вышеуказанныхъ веществъ, но разбавленный спиртомъ только до 3,5 литра.

Салициловая вата по E. Rennard'y. Для полученія 10%-ваты растворяютъ 2 ч. салициловой кислоты въ 15 ч. 80%-спирта и разбавляютъ 35 ч. воды. 25 или 50° C. Этой смѣсью пропитываютъ 10 ч. хорошей, бѣлой, очищенной и совершенно обезжиренной, посредствомъ промыванія углещелочнымъ растворомъ, ваты и высушиваютъ. Если требуется красный цвѣтъ, каковой имѣетъ продажная вата, и не желаютъ терять спирту, то кислоту растворяютъ въ чистомъ спиртѣ и послѣдній отгоняютъ съ ваты въ перегонномъ кубѣ, чѣмъ и достигается одно и другое. Такимъ же образомъ, но съ соотвѣтственно меньшимъ количествомъ кислоты, получаются 4%-вата и салициловая джута. Чтобы вата впослѣдствіи не пылилась, прибавляютъ 10—15% глицерина.

Сульфосалициловая кислота, $C_6H_3(OH).SO_3H.COOH$, получаемая при дѣйствіи сѣрной кислоты на салициловую, была предложена Roch'омъ, какъ реактивъ на бѣлокъ. Къ испытуемой мочѣ прибавляютъ кристалликъ кислоты и взбалтываютъ. Въ присутствіи бѣлка получается муть. Чувствительность 1 : 20,000.

36. Acidum sulfuricum crudum.

Acidum s. Oleum Vitrioli. Простая сѣрная кислота. Купоросное масло. Rohe Schwefelsäure. Vitriolöl. Acide sulfurique anglais. Huile de vitriol. Vitriolic acid. Oil of vitriol.

Приготовленіе простой сѣрной кислоты производится исключительно на фабрикахъ, спеціально устроенныхъ для этой цѣли. Прежде сѣрная кислота приготовлялась сжиганіемъ сицилійской сѣры, въ наше же время предпочитаютъ, что гораздо выгоднѣе, самородныя сѣрнистыя соединенія: желѣзные колчеданы (пириты), цинковую обманку и т. п.

Производство сѣрной кислоты основано на практикѣ на слѣдующихъ правилахъ: полученный какимъ-либо путемъ сѣрнистый ангидридъ SO_2 долженъ быть превращенъ при помощи кислорода воздуха въ сѣрный ангидридъ SO_3, и при присутствіи воды—въ сѣрную кислоту H_2SO_4. Кислородъ воздуха самъ по себѣ произвелъ бы это превращеніе или слишкомъ медленно, или неполно; поэтому пользуются извѣстнымъ средствомъ, способнымъ произвести окисленіе въ болѣе короткое время, но въ концѣ концовъ такъ, чтобы окисленіе происходило всетаки на счетъ кислорода воздуха. Этимъ посредникомъ служитъ азотная кислота.

Какъ извѣстно, существуютъ слѣдующія окислы азота, на ряду съ которыми мы здѣсь помѣщаемъ самъ азотъ и амміакъ:

NH_3	N_2	N_2O	$[N_2O_2]$ [1]	N_2O_3	$[N_2O_4]$ [2]	N_2O_5
амміакъ	азотъ	закись азота	окись азота	азотистый ангидридъ	азотноватая кислота	азотная кислота
относится индифферентно къ воздуху			образуютъ съ воздухомъ N_2O_4.			

Изъ этихъ окисловъ участвуетъ при образованіи сѣрной кислоты, кромѣ азотной кислоты, главнымъ образомъ появляющаяся всегда при нагрѣваніи азотной кислоты азотноватая кислота N_2O_4 [1]) или вѣрнѣе двуокись азота NO_2.

При встрѣчѣ сѣрнистаго ангидрида съ азотноватой кислотою при благопріятныхъ условіяхъ сѣрнистый ангидридъ окисляется—какъ предполагали раньше—на сѣрный ангидридъ, между тѣмъ какъ азотноватая кислота раскисляется на низшіе окислы азота ($N_2O_3 . N_2O_2$ и др.).

$$\underset{\text{сѣрнистый ангидридъ}}{SO_2} + \underset{\text{азотноватая кислота}}{N_2O_4} = \underset{\text{сѣрный ангидридъ}}{SO_3} + \underset{\text{азотистый ангидридъ}}{N_2O_3}.$$

Если раскисленіе N_2O_4 доходило только до образованія N_2O_2, то эта послѣдняя можетъ подъ дѣйствіемъ кислорода воздуха снова окисляться на N_2O_3 и N_2O_4, такъ что возстановленный N_2O_4 опять дѣлается способнымъ дѣйствовать окисляющимъ образомъ на сѣрнистую кислоту:

$$\underset{\text{азотистая кислота}}{N_2O_3} + O = \underset{\text{азотноватая кислота.}}{N_2O_4}$$

Какъ видно, азотная и азотноватая кислоты играютъ лишь роль передателей кислорода воздуха сѣрнистой кислотѣ.

Такъ какъ атмосферный воздухъ содержитъ только 20% кислорода, то требуются значительныя количества послѣдняго для превращенія сѣрнистой кислоты въ сѣрную. Это обстоятельство служитъ, главнымъ образомъ, причиною того, что помѣщенія, въ которыхъ совершается реакція, должны быть достаточно обширныя. Это требованіе повело къ устройству такъ наз. свинцовыхъ камеръ, т. е. помѣщеній, выложенныхъ внутри свинцомъ и помѣщенныхъ на деревянныхъ сводахъ.

[1]) N_2O_2 въ такомъ видѣ не извѣстенъ, и является только, какъ NO; $N_2O_2 = 2\,NO$.

[2]) N_2O_4 диссоціируетъ уже при обыкновенной температурѣ въ $2\,NO_2$

[1]) Окись азота и азотноватая кислота здѣсь нарочно изображены своими удвоенными формулами, такъ какъ подобнымъ образомъ гораздо легче припомнить рядъ окисловъ азота: N_2, N_2O, N_2O_2, N_2O_3, N_2O_4, N_2O_5.

На рис. 37 изображенъ рядъ свинцовыхъ камеръ, въ которыхъ должны совершиться вышеописанные процессы. Величина камеръ зависитъ отъ объема производства сѣрной кислоты. На каждые 20 kg. сѣры, подвергаемыхъ сгоранію въ теченіи сутокъ, требуется объемъ камеры, по крайней мѣрѣ, въ 1000 кубическихъ футовъ или около 31 куб. метра.

При употребленіи колчедановъ, гдѣ и металлъ поглощаетъ изъ воздуха кислородъ, превращаясь въ окись — слѣдовательно количество азота воздуха значительно прирастается, увеличивая грузъ лишнихъ газовъ въ камерахъ,—объемъ послѣднихъ долженъ быть еще обширнѣе. Между тѣмъ какъ 1 kg. сѣры требуетъ 5280 l. воздуха (съ 4223 l. азота), для того же количества желѣзнаго колчедана (пирита FeS_2) нужно 6600 l. (въ самомъ производствѣ болѣе 8000 l.) воздуха (съ 5277 l. азота).

Всегда находятся на заводахъ нѣсколько свинцовыхъ камеръ, соединенныхъ между собою, обыкновенно по три, изъ которыхъ средняя бываетъ объемистѣе двухъ крайнихъ. Далѣе описывается производство сѣрной кислоты въ общихъ чертахъ. На помѣщенномъ здѣсь рисункѣ, (a) представляетъ сѣрную печь, дно которой состоитъ изъ желѣзной плиты, на которой сѣра сгараетъ, посредствомъ кислорода воздуха, въ сѣрнистую кислоту. Газообразная сѣрнистая кислота поступаетъ по желѣзной трубѣ (b) въ камеру (c), смѣшивается здѣсь съ воздухомъ и переходитъ по

Рис. 37.

направленію стрѣлъ вмѣстѣ съ струею воздуха въ камеру (d), гдѣ находятся нѣсколько ступеней, на которыя изъ сосуда (y) стекаетъ азотная кислота, распредѣляясь по ступенямъ и представляя, такимъ образомъ, сѣрнистому газу обширное пространство для прикосновенія. Получается сѣрная кислота и азотноватый ангидридъ, который (послѣдній), переходя въ большую камеру (e), посредствомъ водяныхъ паровъ, поступающихъ сюда изъ парового котла, разлагается на азотную кислоту и окись азота и здѣсь снова, вмѣстѣ съ сѣрнистымъ ангидридомъ, производитъ рядъ разложеній и соединеній, въ результатѣ которыхъ получается сѣрная кислота. Образующаяся такимъ образомъ сѣрная кислота сгущается съ водяными парами и собирается на днѣ камеры. Газы сѣрнистаго ангидрида и окиси азота, не подвергавшіеся реакціи въ камерѣ (e), въ слѣдующихъ камерахъ дѣйствуютъ другъ на друга, что еще облегчается тѣмъ, что они могутъ, переходя изъ камеры (f) на камеру (g), пройти резервуаръ (h), снабженный перегородками. Изъ камеры (g) газы проходятъ черезъ второй резервуаръ (i), также снабженный перегородками, и поступаютъ въ цилиндръ (k), чтобы черезъ послѣдній выступить на воздухъ. Цилиндръ (k) наполненъ коксомъ, пропитаннымъ сѣрною кислотою, которая поглощаетъ примѣшанные къ выходящимъ газамъ азотноватый ангидридъ и окись азота, чтобы ихъ снова утилизовать для окисленія въ камерахъ. Наружу выходитъ азотъ, оставшійся отъ лишняго кислорода воздуха, съ незначительною примѣсью азотноватаго ангидрида. Въ отсутствіи или при недостаткѣ воздуха въ камерахъ происходитъ отчасти раскисленіе окиси азота на закись азота (N_2O), которая также негодна для производства и уходитъ вмѣстѣ съ воздухомъ, слѣдовательно производитъ убыль. Если во время про-

цесса окисленія не достаетъ въ камерахъ водяныхъ паровъ, то образуются такъ наз. камерные кристаллы, формулы $SO_2 < \begin{matrix} OH \\ NO_2 \end{matrix}$, гигроскопичные кристаллы, распадающіеся съ водою на сѣрную кислоту и окись азота.

На нѣкоторыхъ заводахъ приготовляютъ двуокись азота посредствомъ нагрѣванія азотной кислоты съ углеводами, и пропускаютъ газъ въ камеры. Какъ побочный продуктъ здѣсь получается щавелевая кислота. Въ настоящее время необходимая для производства азотная кислота приготовляется черезъ нагрѣваніе натріевой селитры съ сѣрною кислотою и тутъ же примѣняется къ дѣлу.

Съ 1871 года производство сѣрной кислоты подвергалось значительнымъ усовершенствованіямъ, вслѣдствіе устройства башни Гловера и башни Гей-Люссака. Подобнаго рода „современная фабрика сѣрной кислоты“ изображена на рис 38.

Въ обжигательной печи (F) добывается сѣрнистая кислота сжиганіемъ сѣры или колчедановъ; возникающій при этомъ жаръ употребляется въ то же время для полученія азотной и азотноватой кислотъ изъ смѣси натріевой селитры и сѣрной

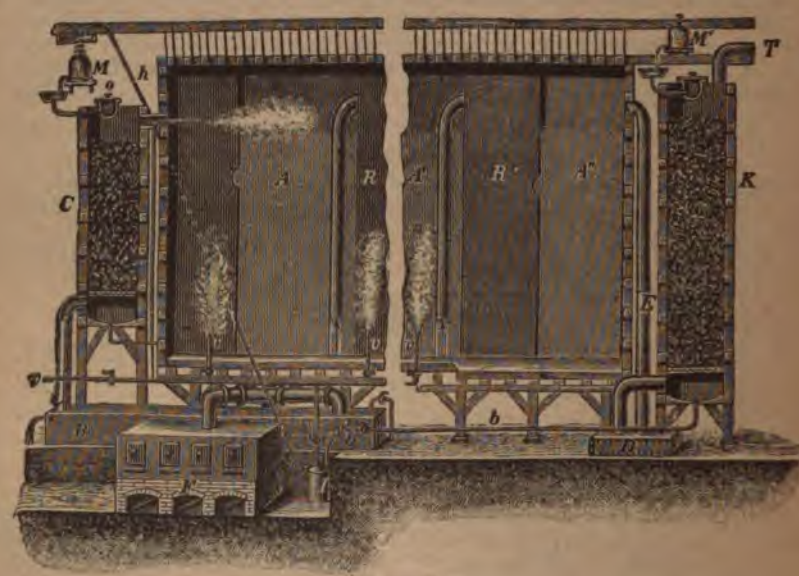


Рис. 38.

кислоты, которая помѣщается въ тигли и вставляется въ топку. Смѣсь газовъ, состоящая изъ сѣрнистой кислоты, азотной кислоты, азотноватой кислоты и воздуха, охлаждается немного въ холодильникѣ (b) проточною водою и поступаетъ снизу въ выложенную свинцомъ и наполненную коксомъ башню Гловера (C), въ которой сверху течетъ сѣрная кислота, содержащая азотноватую кислоту (N_2O_3 или NO_2) и азотную кислоту, и носящая названіе „нитрозы“. При соприкосновеніи съ горячею газовою смѣсью эта нитроза отпускаетъ свои окислы азота, которые теперь поступаютъ вмѣстѣ съ газовою смѣсью въ свинцовыя камеры (A, A′, A″), соединенныя между собою посредствомъ трубъ (средняя камера изображена въ сокращенномъ видѣ). Черезъ цѣлый рядъ трубъ вдуваютъ въ камеры необходимые для образованія сѣрной кислоты водяные пары, чѣмъ, въ то же время, достигаютъ смѣшенія газовъ. Въ камерахъ теперь происходитъ образованіе сѣрной кислоты. Находящіеся въ послѣдней камерѣ (A″) газы состоятъ преимущественно изъ азота воздуха, азотноватой кислоты, окиси азота и немного сѣрнистаго ангидрида. Они проводятся по широкой трубѣ, имѣющей при (E) окошко для наблюденія цвѣта газовъ, въ резервуаръ (D), въ которомъ остаются послѣдніе слѣды сѣрной кислоты, изъ резервуара въ башню Гей-Люссака (K). Въ башнѣ течетъ крѣпкая сѣрная

кислота сверху внизъ по коксу и поглощаетъ изъ выступающихъ изъ камеръ газовъ всю азотистую кислоту и азотноватую кислоту (но не окись азота), соединяясь съ ними въ нитрозосѣрную кислоту $SO_2 <^{OH}_{NO_2}$ (= нитрозу).

Насыщенная кислотами и окислами азота, сѣрная кислота (нитроза) течетъ по трубѣ (b) въ сосудъ (J) и накачивается отсюда посредствомъ насоса (Montejus) (h) черезъ (M) и (o) снова въ башню Гловера (C), гдѣ она опять отпускаетъ свои азотистые примѣси при высокой температурѣ, причиняемой газовою смѣсью, идущей ей на встрѣчу. Въ то же время разбавленная въ башнѣ Гей-Люссака кислота здѣсь на столько концентрируется, что она опять въ состояніи поглощать азотистыя соединенія; вытекающая изъ башни Гловера, освобожденная отъ окисловъ азота, кислота по этому опять вводится въ башню Гей-Люссака, что и повторяется до безконечности. Образующаяся въ свинцовыхъ камерахъ кислота называется камерною кислотою, и ее обрабатываютъ, не смотря на то, устроено-ли производство съ башнями Гловера и Гей-Люссака, или безъ нихъ, ниже описаннымъ образомъ, если она не находитъ примѣненія на заводѣ прямо въ видѣ камерной кислоты, или не поступаетъ въ продажу таковою.

Собравшаяся въ свинцовыхъ камерахъ кислота, такъ наз. камерная кислота, имѣетъ приблизительно уд. вѣсъ 1,55 и содержитъ 60—64% H_2SO_4. Она сперва выпаривается въ свинцовыхъ чренахъ не выше уд. вѣса 1,75, переливается потомъ въ платиновый перегонный кубъ и нагрѣвается здѣсь выше 300°, причемъ переходитъ слабая сѣрная кислота, которую впускаютъ обратно въ свинцовыя камеры. Когда точка кипѣнія достигла 300—320°, то начинаетъ перегоняться сѣрная кислота уд. в. 1,840 и кислота въ платиновомъ сосудѣ достигаетъ достаточной крѣпости. Посредствомъ платиноваго сифона, находящагося въ холодильной трубѣ, кислоту изъ куба выпускаютъ въ стеклянные баллоны, въ которыхъ она поступаетъ въ продажу подъ названіемъ англійской сѣрной кислоты, приблизительно 1,830 уд. в.

Сѣрная кислота разрушаетъ свинецъ только тогда, когда ея концентрація достигаетъ уд. вѣсъ 1,750 или 62° Bé. Поэтому ее въ свинцовыхъ чренахъ нагрѣваютъ только до тѣхъ поръ, пока она не достигнетъ уд. в. не болѣе 1,700 - 1,720.

Нѣкоторые заводы отпускаютъ простую сѣрную кислоту, не содержащую мышьяка, приготовляя ее или изъ сицилійской сѣры, или колчедановъ, свободныхъ отъ мышьяка. Для удаленія присутствующихъ соединеній мышьяка камерную кислоту обрабатываютъ или сѣроводородомъ, или тіосѣрнонатріевою солью, см. Acidum sulfuricum purum № 37.

Теорія образованія сѣрной кислоты. Химическіе процессы, происходящіе въ свинцовыхъ камерахъ, еще не совсѣмъ выяснены.

Намъ извѣстно, что азотная кислота и другіе окислы азота въ присутствіи воды окисляютъ сѣрнистую кислоту въ сѣрную, и что раскисленные окислы азота снова окисляются при помощи кислорода воздуха Изложенные факты выражаются въ слѣдующихъ уравненіяхъ:

1) SO_2 (сѣрнистая кислота) + $2\,HNO_3$ (азотная кислота) = H_2SO_4 (сѣрная кислота) + $2\,NO_2$ (азотноватая кислота).

2) $3\,NO_2$ (азотноватая кислота) + H_2O = $2\,HNO_3$ (азотная кислота) + NO (окись азота).

3) NO (окись азота) + O = NO_2 (азотноватая кислота).

4) $4\,NO_2$ (азотноватая кислота) + H_2O = N_2O_3 (азотистый ангидридъ) + $2\,HNO_3$ (азотная кислота).

5) N_2O_3 (азотистый ангидридъ) + SO_2 + H_2O = H_2SO_4 (сѣрная кислота) + $2\,NO$ (окись азота).

6) $2\,NO$ (окись азота) + O = N_2O_3 (азотистый ангидридъ).

Приведенныя уравненія показываютъ происхожденіе низшихъ степеней окисленія азота при совокупномъ дѣйствіи сѣрнистой кислоты, азотной кислоты и водяныхъ паровъ; они показываютъ, далѣе, какъ эти низшіе окислы азота переходятъ въ высшіе, соединяясь съ кислородомъ.

Важно здѣсь запомнить, что только окись азота и азотистый ангидридъ въ состояніи непосредственно окисляться съ кислородомъ, а что закись азота и азотъ относятся къ кислороду индифферентно. Вслѣдствіе того составляетъ главную заботу фабриканта, провести процессъ такъ,

чтобы раскисленіе азотной кислоты не доходило до закиси азота и до самаго азота, потому что они для производства уже теряютъ всякое значеніе. Это достигается, между прочимъ, тѣмъ, что не пускаютъ въ камеры сразу слишкомъ большое количество сѣрнистой кислоты и что заботятся о достаточномъ количествѣ водяныхъ паровъ и воздуха.

По теоріи было бы достаточно извѣстнаго количества азотной кислоты, чтобы превратить неограниченное количество сѣрнистой кислоты въ сѣрную. На практикѣ неизбѣжны небольшія затраты, которыя должны замѣняться въ теченіе производства правильнымъ прибавленіемъ небольшихъ порцій азотной кислоты.

Хотя приведенныя формулы и даютъ понятіе о томъ, что поступаетъ въ производство и что изъ него выходитъ, но процессы, происходящіе внутри сѣрныхъ камеръ, еще не выяснены съ достаточною точностью. Заслуживаютъ вниманіе двѣ теоріи, которыя поставили себѣ задачею выяснить интересующіе насъ вопросы.

По Lunge, главнымъ дѣятелемъ въ свинцовыхъ камерахъ представляется азотистая кислота N_2O_3. Она образуетъ по его теоріи съ сѣрнистою кислотою нитрозосѣрную кислоту $SO_2.OH.NO_2$, соединеніе, которое получается также и при встрѣчѣ окиси азота и азотной кислоты съ сѣрнистою кислотою:

1) $2\,SO_2 + N_2O_3 + O_2 + H_2O = 2\,SO_2.OH.NO_2.$

2) $2\,SO_2 + 2\,NO + 3\,O + H_2O = 2\,SO_2.OH.NO_2.$

3) $SO_2 + NO_2OH = SO_2.OH.NO_2.$

Образовавшаяся нитрозосѣрная кислота разлагается при дѣйствіи на нее воды на сѣрную кислоту и азотистую кислоту:

$$\underset{\text{нитрозосѣрная кислота}}{2\,SO_2.OH.NO_2} + H_2O = 2\,SO_2(OH)_2 + \underset{\text{азотистая кислота.}}{N_2O_3}$$

Raschig также предполагаетъ процессъ уплотненія; по его объясненію, образуется изъ сѣрнистой кислоты и азотистой кислоты сперва дигидроксиламинсульфо-кислота:

$$\underset{\text{азотистая кислота}}{N(OH)_3} + \underset{\text{сѣрнистая кислота}}{H.SO_2OH} = \underset{\text{дигидроксиламинсульфо-кислота}}{N\begin{matrix}(OH)_2\\SO_3H\end{matrix}} + H_2O$$

которая при дальнѣйшемъ дѣйствіи азотистой кислоты распадается, образуя сѣрную кислоту:

$$\underset{\text{дигидроксиламинсульфо-кислота}}{N\begin{matrix}(OH)_2\\SO_2OH\end{matrix}} + \underset{\text{азотистая кислота}}{N(OH)_3} = \underset{\text{окись азота}}{2\,NO} + H_2SO_4 + 2\,H_2O$$

Образовавшаяся окись азота превращается помощью кислорода опять въ азотистую кислоту:

$$\underset{\text{окись азота}}{2\,NO} + O + 3\,H_2O = \underset{\text{азотистая кислота.}}{2\,N(OH)_3}$$

Потеря азотистыхъ соединеній происходитъ, по Raschig'y, если дигидроксиламинсульфо-кислота распадается въ отсутствіи азотистой кислоты. Въ такомъ случаѣ образуются изъ нея закись азота, сѣрная кислота и вода:

$$\underset{\text{гидроксиламинсульфо-кислота}}{2\,[N(OH)_2SO_3H]} = H_2O + \underset{\text{закись азота}}{N_2O} + 2\,H_2SO_4$$

причемъ, разумѣется, закись азота для производства пропадаетъ. (См. Ber. Deutsch. Chem. Ges. 1888. 21. 67. Pharm. Ztg. 1889. 193 и 205).

Свойства. Простая или англійская сѣрная кислота представляется въ видѣ маслообразной, безцвѣтной, или, вслѣдствіе обугливанія органическихъ веществъ, буроватой, прозрачной жидкости, безъ запаха, не дымящейся, уд. вѣса 1,830—1,833, т. е. съ содержаніемъ не менѣе 91% сѣрной кислоты. Она очень гигроскопична и обугливаетъ органическія вещества, отнимая у послѣднихъ элементы воды.

При смѣшеніи съ равнымъ объемомъ воды она нагрѣвается приблизительно до 100° C. При нагрѣваніи выпаривается сперва вода, потомъ слабая сѣрная кислота, и, когда температура доходитъ до 327°, перегоняется почти чистый гидратъ сѣрной кислоты. Впрочемъ, простая сѣрная кислота имѣетъ всѣ свойства чистой, исключая высшей чистоты послѣдней.

Примѣси англійской сѣрной кислоты. Послѣднія могутъ состоять изъ: мышьяковистой кислоты, мышьяковой кислоты (около 0,1%), сѣрнистой кислоты, окиси сюрьмы, селена, окиси таллія, окиси ртути (всѣ изъ сѣры или колчедана, изъ которыхъ кислота была приготовлена); окиси желѣза, глинозема, извести, щелочей, аммонія (послѣдній изъ воды, служащей для сгущенія кислоты въ производствѣ); азотной кислоты, азотноватой кислоты, азотистой кислоты, соляной кислоты (изъ нечистой азотной кислоты); наконецъ, сѣрносвинцовой соли (изъ свинцовой камеры или свинцовыхъ чрековъ, въ которыхъ сѣрная кислота выпаривалась). Помощью сѣрномарганцовистой соли—остатка отъ приготовленія хлора—а также прибавляя глауберову и англійскую соли часто усиливаютъ съ корыстною цѣлью уд. вѣсъ слабой сѣрной кислоты. Твердыя примѣси хорошей англійской кислоты не должны превышать 0,15%.

Относительно чистоты фармакопея ничего не упоминаетъ. Простая сѣрная кислота пригодна для фармацевтическихъ цѣлей, когда уд. вѣсъ ея не ниже 1,830, что соотвѣтствуетъ содержанію 91% H_2SO_4.

Если потребуется испытаніе простой сѣрной кислоты для техническихъ цѣлей, то оно производится слѣдующимъ образомъ.

1) Уд. вѣсъ опредѣляется помощью ареометра или Mohr-Westphal'скихъ вѣсовъ. Здѣсь надо замѣтить, что кислота, сначала соотвѣтствующая требованію, притягивая воду изъ воздуха, въ скоромъ времени можетъ дѣлаться легче, такъ что ея уд. вѣсъ доходитъ отъ 1,830 до 1,829.

Фармакопея предписываетъ для опредѣленія крѣпости титрованіе. 1 g. кислоты разбавляютъ водою до 25 ccm., прибавляютъ 6 капель фенолфталеина и титруютъ нормальнымъ растворомъ ѣдкаго кали до появленія краснаго окрашиванія. При этомъ потребуются 18,5 ccm. нормальнаго раствора, что соотвѣтствуетъ 90,65% H_2SO_4 (см. Acidum sulfuricum purum).

2) Подъ хорошей тягой выпариваютъ 5 g. кислоты въ платиновой чашкѣ и опредѣляютъ огнепостоянный остатокъ. Послѣдній не долженъ превышать 0,1 до 0,2%, и состоитъ преимущественно изъ сѣрносвинцовой соли.

3) На мышьякъ испытываютъ хлористымъ оловомъ, какъ описано подъ Acidum sulfuricum purum.

Хотя фармакопея этого не требуетъ, но аптекарь обязанъ поставить себѣ обязательнымъ условіемъ, покупать и держать въ запасѣ сѣрную кислоту, свободную отъ мышьяка; тѣмъ болѣе, что есть возможность приготовить кислоту, свободную отъ мышьяка, или изъ сѣры, или колчедановъ, не содержащихъ мышьяка, или удаляя послѣдній изъ готовой кислоты.

Сохраненіе. Простая англійская сѣрная кислота, называемая въ обыденной жизни купоросным масломъ, принадлежитъ къ силь-

нодѣйствующимъ средствамъ и сохраняется съ предосторожностью (списокъ Б.). То, что будетъ сказано на счетъ сохраненія чистой сѣрной кислоты, относится также и сюда. При переливаніи изъ одного сосуда въ другой, слѣдуетъ остерегаться, чтобы кислота не брызгала на руки и на одежду и держаться лицомъ по возможности дальше.

Если требуется перетаскивать баллоны (въ корзинахъ), то для этого обязательно требуется два человѣка. Очень удобными оказывались такъ наз. подставки для баллоновъ, изображенныя на рис. 20, стр. 99, которыя можно рекомендовать вообще для всѣхъ жидкостей, переливаемыхъ изъ баллоновъ.

Еще надо замѣтить, что никогда не слѣдуетъ допускать, чтобы рабочіе таскали на спинѣ корзины, содержащія баллоны съ крѣпкою кислотою. За каждую корзину должны браться всегда двое рабочихъ. Извѣстны нѣсколько случаевъ, когда на спинѣ баллонъ лопался, причемъ, разумѣется, рабочій былъ опасно поврежденъ.

Такъ какъ сѣрная кислота въ тепломъ мѣстѣ расширяется, то слѣдуетъ сейчасъ же освободить пробки, послѣ перенесенія сосуда съ кислотою, зимою, изъ холоднаго помѣщенія, напр., желѣзнодорожнаго вагона, въ теплое (подвалъ, лабораторію). Вслѣдствіе того, что фабриканты и дрогисты на это свойство сѣрной кислоты рѣдко обращаютъ вниманіе, совершенно наполняя стклянки, несчастные случаи встрѣчаются не рѣдко. Наполненныя при холодной погодѣ, весною, и плотно закупоренныя баллоны стоятъ долгое время на фабрикѣ и отправляются лѣтомъ на желѣзную дорогу, причемъ они подвергаются дѣйствію солнечныхъ лучей. Если баллоны не имѣютъ очень толстыхъ стѣнокъ, то разрушеніе является неизбѣжнымъ послѣдствіемъ. Въ такомъ случаѣ слѣдуетъ считать главнымъ виновникомъ непріятнаго приключенія того, кто наполнилъ и закупорилъ баллоны,

Въ свинцовыхъ сосудахъ сѣрную кислоту нельзя держать, такъ какъ, по James Napier'у, при обыкновенной температурѣ крѣпкая сѣрная кислота дѣйствуетъ на свинецъ, развивая водородъ въ такихъ размѣрахъ, что отправка данной кислоты въ плотно закрытыхъ свинцовыхъ сосудахъ дѣлается опасною, потому что сосуды не выдерживаютъ и, наконецъ, лопаются.

Ожоги, причиненные сѣрною кислотою, покрываются, послѣ обмыванія ихъ водою, тѣстомъ изъ магнезіи (жженой или углекислой) и воды, или известковою мазью.

Примѣненіе и отпускъ. Англійская или простая сѣрная кислота требуетъ особыхъ предосторожностей при примѣненіи, а также и при отпускѣ для публики, такъ какъ съ нею изъ года въ годъ бываютъ несчастные случаи, вызванные нарочно или случайно. Къ стклянкѣ, въ которой отпускается сѣрная кислота, приклеивается надпись: **осторожно!** или **ядъ!**

Публика употребляетъ сѣрную кислоту для различныхъ цѣлей, напр., для приготовленія ваксы, для чистки кухонной мѣдной посуды, для помѣщенія между зимними оконными рамами, какъ средство, притягивающее влагу, иногда для прижиганія бородавокъ. Во всякомъ случаѣ, на аптекарѣ лежитъ обязанность, отпускать сѣрную кислоту при соблюденіи всѣхъ необходимыхъ предосторожностей, но никогда не вручать ее покупателю въ чашкахъ, стаканахъ, сельтерскихъ бутылкахъ, бан-

надписи. Для лѣченія скота встрѣчаются иногда рецепты, гдѣ крѣпкая сѣрная кислота смѣшивается со скипидаромъ или другими эѳирными маслами. Смѣшеніе подобнаго рода, безъ наблюденія необходимой для этого предосторожности, можетъ кончиться не только взрывомъ, но и пожаромъ. На холодѣ смѣшеніе часто удается, но при повышеніи температуры можетъ произойти впослѣдствіи опасная реакція. Подобная операція производится на открытомъ воздухѣ въ фарфоровой чашкѣ такъ, что смѣшиваютъ сѣрную кислоту съ двойнымъ количествомъ рапсоваго масла и по охлажденіи прибавляютъ по-немногу скипидаръ, при частомъ помѣшиваніи.

Техническое и химическое примѣненіе сѣрной кислоты очень обширно и разносторонно. Ежегодное производство простирается въ одной Англіи болѣе, чѣмъ на 1 милл. тоннъ (60 милл. пудовъ).

Во первыхъ, ее употребляютъ для приготовленія цѣлаго ряда кислотъ, какъ-то: азотной кислоты, углекислоты, сѣрнистой, винной, лимонной, стеариновой и т. д. кислотъ, для приготовленія фосфорнокислыхъ удобреній, для разложенія фосфорнокальціевой соли при добываніи фосфора, для полученія различныхъ сѣрнокислыхъ солей, какъ напр.: глауберовой соли, англійской соли, купоросовъ, для очистки жирныхъ маслъ, керосина, для приготовленія гремучей ваты и коллоксилина, многихъ нитросоединеній, для полученія картофельной патоки, анилиновыхъ красокъ, вакcы, пергаментной бумаги, для обезвоженія воздуха въ сушильныхъ помѣщеніяхъ, для приготовленія хлорнаго газа (изъ хлористаго натрія, перекиси марганца и сѣрной кислоты) и т. д.

Acidum sulfuricum crudum dilutum. Разведенная простая сѣрная кислота (1 : 5) отпускается въ ручной продажѣ для чистки мѣдной посуды. Относительно ея приготовленія слѣдуетъ замѣтить, что послѣ разбавленія водою, растворенная въ крѣпкой кислотѣ сѣрносвинцовая соль выдѣляется и дѣлаетъ кислоту мутною. Такой кислотѣ даютъ нѣсколько дней отстоять и фильтруютъ потомъ въ стеклянные.

При отпускѣ даже этой кислоты обязательно наклеиваютъ на стклянку надпись „осторожно“ или „наружное“.

Acidum sulfuricum fumans. Acidum sulfuricum Nordhusianum s. Nordhusense. Дымящаяся сѣрная кислота. Нордгаузенская сѣрная кислота. Rauchende Schwefelsäure. Nordhäuser Vitriol. Acide fumant de Nordhouse ou de Saxe ou d'Allemagne. Fuming sulfuric acid. Представляетъ почти безцвѣтную или буроватую, маслообразную жидкость, выдѣляющую бѣловатые удушливые пары, уд. вѣса 1,855—1,860.

Приготовленіе дымящейся сѣрной кислоты производилось раньше исключительно перегонкою обезвоженаго желѣзнаго купороса, который при достаточно сильномъ нагрѣваніи даетъ сѣрный и сѣрнистый ангидриды.

Растворы желѣзнаго купороса или маточные разсолы отъ приготовленія послѣдняго выпариваются до суха и накаливаются продолжительное время, (кальцинируются) при частомъ помѣшиваніи, отчасти, чтобы ихъ по возможности освобождать отъ воды, отчасти для возможно-полнаго превращенія сѣрнокислой соли закиси желѣза въ окись, посредствомъ кислорода воздуха. Этотъ кальцинированный желѣзный купоросъ, купоросный камень, помѣщается по 1,25 kg. въ огнеупорныя, глиняныя колбы или коническія трубы, закрытыя на широкомъ концѣ, а эти послѣднія вставляются по 200 штукъ и болѣе въ обжигательную, такъ наз. галерную печь, которая устроена такъ, что колбы могутъ быть помѣщены въ ней въ нѣсколько рядовъ, одинъ надъ другимъ. Въ началѣ нагрѣванія выступаютъ изъ колбы невидимые пары сѣрнистой кислоты, сопровождаемые парами водной сѣрной кислоты, которые обыкновенно не собираются; но какъ только показываются бѣлые пары сѣрнаго ангидрида, то приставляютъ, какъ пріемники, глиняныя колбы, содержащія немного простой сѣрной кислоты. Щель между колбою и пріемникомъ замазываютъ глиною.

Черезъ 40 часовъ, приблизительно, кислота изъ купороса вытѣснена и въ ретортахъ находится красная окись желѣза со слѣдами сѣрной кислоты, такъ наз. Caput mortuum или Colcothar Vitrioli. Послѣ охлажденія колбы опорожняются, опять наполняются купоросным камнемъ, помѣщаются въ печь и освобожденный нагрѣваніемъ сѣрный ангидридъ собирается въ тѣ же пріемники.

Это повторяется 1—2 раза, послѣ чего кислота въ пріемникѣ бываетъ достаточно насыщена сѣрнымъ ангидридомъ.

Въ послѣднее время дымящаяся сѣрная кислота получается гораздо выгоднѣе изъ основной с ѣ р н о ж е л ѣ з н о й соли $Fe_2S_2O_9$, потому что при нагрѣваніи послѣдней не получается сѣрнистаго ангидрида, а исключительно сѣрный ангидридъ. Упомянутое Caput mortuum смѣшиваютъ съ двойнымъ вѣсовымъ количествомъ англійской сѣрной кислоты и приготовляютъ изъ него, при осторожномъ нагрѣваніи, по возможности безводную сѣрножелѣзную соль, которая обрабатывается такъ же, какъ и купоросный камень.

По способу приготовленія дымящаяся сѣрная кислота представляетъ растворъ сѣрнаго ангидрида въ сѣрной кислотѣ, которые по всей вѣроятности соединены между собою въ д в у с ѣ р н у ю или п и р о с ѣ р н у ю к и с л о т у $H_2S_2O_7$:

$$\underset{\text{сѣрная кислота}}{H_2SO_4} + \underset{\text{сѣрный ангидридъ}}{SO_3} = \underset{\text{пиросѣрная кислота.}}{H_2S_2O_7}$$

Приготовленіе изъ желѣзнаго купороса (сѣрножелѣзистой соли) выражается въ слѣдующемъ уравненіи:

$$\underset{\text{сѣрножелѣзистая соль}}{2\,FeSO_4} = \underset{\text{окись желѣза}}{Fe_2O_3} + \underset{\text{сѣрнистый ангидридъ}}{SO_2} + \underset{\text{сѣрный ангидридъ.}}{SO_3}$$

Приготовленіе изъ сѣрножелѣзной соли—въ слѣдующемъ:

$$\underset{\text{основная сѣрножелѣзная соль}}{Fe_2S_2O_9} + \underset{\text{окись желѣза}}{Fe_2O_3} = \underset{\text{сѣрный ангидридъ.}}{2\,SO_3}$$

Состоящая изъ ч и с т о й пиросѣрной кислоты, дымящаяся сѣрная кислота, получается по способу W i n c k l e r'a: пары англійской сѣрной кислоты пропускаютъ черезъ раскаленные пористые кирпичи; сѣрная кислота при этомъ распадается на сѣрнистый ангидридъ, кислородъ и воду. Чтобы газовую смѣсь освободить отъ воды, ее пропускаютъ сквозь сѣрную кислоту и потомъ черезъ раскаленный асбестъ, покрытый платиною.

$$\underset{\text{сѣрная кислота}}{H_2SO_4} = \underset{\text{сѣрнистый ангидридъ}}{SO_2} + \underset{\text{кислородъ}}{O} + H_2O$$

при чемъ сѣрнистый ангидридъ и кислородъ опять соединяются въ сѣрный ангидридъ, который поглощается крѣпкою сѣрною кислотою.

Равнымъ же образомъ получается по способу W o l t e r'a (Герм. прив. 3110. 1878) сѣрный ангидридъ и дымящаяся сѣрная кислота. Послѣдній основывается на томъ, что соли пиросѣрной кислоты, которыя легко получаются при нагрѣваніи кислыхъ сѣрнокислыхъ солей, распадаются при о ч е н ь в ы с о к о й температурѣ на нейтральныя сѣрнокислыя соли и сѣрный ангидридъ:

I) $$\underset{\text{кислая сѣрнонатріевая соль}}{2\,NaHSO_4} + H_2O = \underset{\text{пиросѣрнонатріевая соль.}}{Na_2S_2O_7}$$

II) $$\underset{\text{пиросѣрнонатріевая соль}}{Na_2S_2O_7} + \underset{\text{средняя сѣрнонатріевая соль}}{Na_2SO_4} = \underset{\text{сѣрный ангидридъ.}}{SO_3}$$

При этомъ способѣ можно было бы съ выгодою примѣнить остатки отъ приготовленія азотной кислоты, если бы работа при столь высокой температурѣ не имѣла многихъ неудобствъ.

Свойства д ы м я щ е й с я с ѣ р н о й к и с л о т ы. Она представляетъ безцвѣтную, или черезъ органическія вещества болѣе или менѣе окрашенную, маслообразную, на воздухѣ дымящуюся, ниже 0° застывающую, очень ѣдкую жидкость, уд. вѣса 1,855—1,860. Она содержитъ 84—88% сѣрнаго гидрата H_2SO_4 и 12—16% сѣрнаго ангидрида SO_3 и, вслѣдствіе того, объясняется какъ смѣсь сѣрной кислоты H_2SO_4 и пиросѣрной кислоты $H_2S_2O_7$.

Способность д ы м и т ь с я на воздухѣ объясняется выдѣленіемъ паровъ сѣрнаго ангидрида, который образуетъ видимые пары частью съ влагою, частью съ амміакомъ, находящимся всегда въ воздухѣ. Обыкновенная сѣрная кислота н е д ы м и т с я на воздухѣ. Если дымящуюся сѣрную кислоту нагрѣвать до 40—50°, то выдѣляется сѣрный ангидридъ SO_3, который такимъ образомъ очень легко собирается въ чистомъ видѣ.

Въ остальномъ, дымящаяся сѣрная кислота не отличается отъ обыкновенной сѣрной кислоты, она только притягиваетъ воду энергичнѣе послѣдней и бываетъ болѣе ѣдкою.

Испытаніе ограничилось бы, въ случаѣ надобности, на опредѣленіе уд. вѣса, почти совершенной летучести и отсутствія азотной кислоты.

Сохраненіе. Сохраненіе дымящейся сѣрной кислоты производится съ предосторожностью. Мѣсто сохраненія должно представлять помѣщеніе, въ которомъ температура не опускается ниже 0°. Запасы держатся въ стеклянныхъ сосудахъ, но не въ глиняныхъ. Переливаніе кислоты въ другія стклянки производится всегда посредствомъ воронки, настолько тонкою струею, чтобы кислота не могла собираться въ воронкѣ, такъ какъ при случайномъ выходѣ воздушнаго пузыря изъ стклянки, капли кислоты могутъ разлетаться въ разныя стороны. Такъ какъ кислота кристаллизуется при 0° и послѣ требуетъ много времени для сплавленія, то запасы, полученные въ холодное время года, оставляютъ на нѣсколько дней въ комнатѣ, передъ тѣмъ, какъ переливать кислоту въ другія стклянки. Въ противномъ же случаѣ могутъ при переливаніи комки кристалловъ вытѣснять сразу большія количества кислоты и этимъ причинять вредъ.

Дымящаяся сѣрная кислота находитъ примѣненіе преимущественно для растворенія индиго и въ приготовленіи гремучей ваты и другихъ нитросоединеній.

Въ ручной продажѣ она отпускается, съ надлежащею надписью, только для техническихъ цѣлей, но отнюдь не дѣтямъ и подросткамъ.

Acidum pyrosulfuricum. Твердая сѣрная кислота. Festes Vitriolöl ($H_2S_2O_7$) представляетъ кристаллическую массу, которая разсылается въ желѣзныхъ барабанахъ. Получаемая изъ Англіи кислота состоитъ приблизительно изъ 40% SO_3 и 60% H_2SO_4, представляя, слѣдовательно, на самомъ дѣлѣ пиросѣрную кислоту, соотвѣтствующую формулѣ.

Сѣрный ангидридъ, состоящій изъ сѣрнаго ангидрида съ примѣсью 2—3% H_2SO_4, также разсылается въ жестянкахъ и приготовляется въ Фрейдбергѣ въ Саксоніи и въ Богеміи, въ большихъ размѣрахъ.

---

37. Acidum sulfuricum purum.

Acidum sulfuricum rectificatum s. concentratum. Чистая крѣпкая сѣрная кислота. Reine, concentrirte Schwefelsäure. Acide sulfurique. Sulfuric acid.

Исторія. Geber, во второй половинѣ 8 столѣтія, и Vincent de Beauvais въ 13 столѣтіи, упоминаютъ о спиртѣ, получаемомъ перегонкою изъ квасцовъ. Приготовленіе нордгаузенской сѣрной кислоты посредствомъ перегонки изъ желѣзнаго купороса (сѣрножелѣзистой соли) было извѣстно уже въ 15 столѣтіи Basilius Valentinus[7]y, который также упоминаетъ въ своемъ Currus triumphalis Antimonii о сжиганіи сѣры съ селитрою (азотнокаліевою солью). Въ началѣ 17 столѣтія аптекарь Angelus Sala сжегъ сѣру во влажномъ сосудѣ, накачивая туда воздухъ посредствомъ вдувальника; въ водѣ, находящейся въ сосудѣ, онъ потомъ нашелъ кислоту, которая и оказалась сѣрною. Впослѣдствіи онъ приготовилъ сѣрную кислоту по описанному способу въ своей лабораторіи. Спустя нѣсколько лѣтъ (1620) предложили Lefèvre и Lemery (въ Парижѣ) къ сѣрѣ прибавлять селитру, чтобы поддерживать горѣніе первой. Этотъ способъ сталъ извѣстнымъ черезъ Drebbel'я въ Англіи, гдѣ начали приготовлять сѣрную кислоту въ большихъ размѣрахъ, причемъ Ward устроилъ первую фабрику сѣрной кислоты по означенному способу въ Ричмондѣ близъ Лондона. Подъ громадными стеклянными колоколами жгли смѣсь сѣры съ селитрою надъ водою въ желѣзныхъ ложкахъ. Это предпріятіе было причиною понижевія цѣнъ на сѣрную кислоту (съ 25,50 марокъ за килограммъ до 4,5 марокъ). Неожиданное развитіе получило производство сѣрной кислоты только черезъ Roebuck'a (гов. Робекъ), который (1746) вмѣсто стеклянныхъ баллоновъ и стеклянныхъ колпаковъ ввелъ въ употребленіе помѣщенія, выложенныя свинцовыми листами — свинцовыя камеры, и по этой системѣ устроилъ первую фабрику сѣрной кислоты въ Preston-Pans'ѣ въ Шотландіи. Въ опредѣленные промежутки времени впускали въ камеры, содержащія воду, смѣсь изъ 12 ч. сѣры и 1 ч. каліевой селитры,

зажигали, закрывали камеру и открывали ее опять только послѣ полнаго сгаранія, чтобы выпустить газы и замѣнить ихъ свѣжимъ воздухомъ. Сжиганіе и вентиляція повторялись до тѣхъ поръ, пока вода въ камерахъ не насыщалась достаточно сѣрною кислотою, послѣ чего кислоту концентрировали выпариваніемъ. Французъ Lafollie (1775) усовершенствовалъ производство, впуская въ камеры воду въ видѣ паровъ, но только въ 1800 году нѣкій Holker, внукъ того Holker'a, который въ 1774 году устраивалъ во Франціи около Руана первыя свинцовыя камеры, изобрѣлъ систему безпрерывнаго сжиганія сѣры. Первая фабрика съ свинцовыми камерами въ Германіи, была устроена около Касселя (1818), вторая около Дрездена (1820) Reichard'омъ. Цѣна за килограммъ кислоты была тогда еще 2 марки.

Поглощеніе окисловъ азота сѣрною кислотою въ коксовыхъ башняхъ было введено въ употребленіе Gay-Lussac'омъ, который также замѣнилъ употребленіе селитры азотною кислотою. Опираясь на опыты Gay-Lussac'a, впослѣдствіи John Glower пристроилъ башню Гловера, въ которой насыщенная, въ башнѣ Гей-Люссака, окислами азота сѣрная кислота (такъ наз. „нитроза“) денитрифицируется, и освобожденные нитрозные газы снова смѣшиваются съ выходящими изъ обжигательной печи газами сѣрнистой кислоты, превращая послѣднюю въ сѣрную кислоту.

Уже два столѣтія какъ дымящаяся сѣрная кислота, такъ наз. нордгаузенское купоросное масло, приготовляется въ Нордгаузенѣ въ Германіи. Производство ангидрида сѣрной кислоты въ твердомъ видѣ, а также и пиросѣрной кислоты въ твердомъ видѣ, было начато въ 70 годахъ Cl. Winter'омъ въ Фрейбергѣ и Messel и Squire'омъ около Лондона.

Съ 1840 года употребляли для приготовленія сѣрной кислоты на Гарцѣ и около Рейна въ Германіи сѣрнистую кислоту, получаемую при обжиганіи различныхъ колчедановъ. Въ наше время часто употребляютъ для той же цѣли сѣрные остатки, получаемые въ содовомъ производствѣ и при очисткѣ свѣтильнаго газа.

R. Weber, Cl. Wincler, Fr. Kuhlmann, Bode, R. Hasenclever, Lunge и др. химики въ послѣднее время значительно подвинули впередъ производство сѣрной кислоты.

См. также исторію при Acidum sulfuricum dilutum.

Мѣстонахожденіе въ природѣ. Сѣрная кислота рѣдко находится въ природѣ въ свободномъ видѣ (исключительно, какъ продуктъ вулканической дѣятельности), но въ соединеніи съ основаніями она встрѣчается въ большомъ количествѣ, напр., въ гипсѣ, квасцовомъ камнѣ (алюнитѣ), купоросѣ. Въ Тенесси, въ Сѣверной Америкѣ, находятся источники, содержащіе свободную сѣрную кислоту. Берущая начало у вулкана Пурасъ, въ Андахъ Южной Америки, Уксусная рѣка, Rio Vinagre, содержитъ, по Boussingault'y, въ водѣ 0,111% свободной сѣрной кислоты и 0,091% свободной соляной кислоты, причемъ изъ названнаго источника ежедневно вытекаютъ 38,000 kg. свободной сѣрной кислоты. Источникъ около вулкана Paramo de Ruiz въ Новой Гранадѣ содержитъ, будто бы, даже 5% свободной сѣрной кислоты. Въ животномъ царствѣ она находится въ свободномъ видѣ (до 2,7%, рядомъ съ 0,4% свободной соляной кислоты) въ выдѣленіяхъ слюневыхъ железъ и желудка у Dolium Galea, вида сицилійскихъ улитокъ, а также и въ слюневыхъ железахъ нѣкоторыхъ другихъ „Gasteropodae“.

Торговые сорта сѣрной кислоты. Различаютъ слѣдующіе сорта:

1) Дымящуюся сѣрную кислоту или нордгаузенское купоросное масло, Acidum sulfuricum fumans, сѣрную кислоту (H_2SO_4), содержащую въ растворѣ ангидридъ сѣрной кислоты (SO_3).

2) Сухое или твердое купоросное масло, ангидридъ сѣрной кислоты (SO_3) съ незначительными примѣсями сѣрной кислоты (H_2SO_4).

3) Обыкновенную или англійскую сѣрную кислоту, такъ наз. купоросное масло, Acidum sulfuricum crudum, приблизительно съ 92%-содержаніемъ сѣрной кислоты (H_2SO_4) a) содержащую мышьякъ, b) безъ мышьяка (но всетаки иногда со слѣдами мышьяка).

4) Чистую или крѣпкую сѣрную кислоту. Уд. вѣсъ 1,836—1,840. Кислота, содержащая 94—98% H_2SO_4, помѣщенная въ фармакопею подъ названіемъ Acidum sulfuricum purum.

Приготовленіе чистой сѣрной кислоты изъ простой, такъ наз. англійской, требуетъ тщательной работы. Изъ находящихся въ простой кислотѣ примѣсей остаются при перегонкѣ въ остаткѣ нелетучія вещества, напр., сѣрносвинцовая соль, соли щелочныхъ земель и пр.

Изъ летучихъ примѣсей, окислы и кислоты азота, сѣрнистая кислота, хлористый водородъ переходятъ вмѣстѣ съ первою частью, и во всякомъ случаѣ съ первою половиною перегона, а мышьяковистая кислота сопровождаетъ перегонъ съ начала до конца.

Вслѣдствіе этого удаленіе присутствующаго мышьяка представляетъ первое условіе для полученія чистой сѣрной кислоты.

Обыкновенно, мышьякъ выдѣляютъ въ видѣ трехсѣрнистаго мышьяка As_2S_3. Во Франціи прибавляютъ для этой цѣли непосредственно къ камерной кислотѣ сѣрнистый барій BaS, причемъ получается въ видѣ побочнаго продукта сѣрнобаріевая соль $BaSO_4$ (Blanc fixe):

$$BaS + H_2SO_4 = BaSO_4 + H_2S \text{ и } As_2O_3 + 3H_2S = 3H_2O + As_2S_3.$$

Въ Германіи разбавленную кислоту обрабатываютъ сѣроводородомъ, приготовленнымъ изъ сѣрнистаго желѣза и сѣрной кислоты. Остатки, получаемые при выдѣленіи сѣроводорода, перерабатываются на желѣзный купоросъ $FeSO_4 + 7H_2O$. Чтобы провести сѣрную кислоту въ возможно тѣсное соприкосновеніе съ сѣроводородомъ, ее пропускаютъ сверху внизъ черезъ башню, въ которой находятся одна надъ другой, попеременно, на противоположныхъ сторонахъ, 24 свинцовыя полки. Полки имѣютъ рубчатые края, такъ что сѣрная кислота течетъ по каплямъ съ одной полки на другую. Сѣроводородный газъ поступаетъ снизу въ башню. Обработанная такимъ образомъ сѣроводородомъ сѣрная кислота впослѣдствіи фильтруется сквозь ящики, наполненные шамотомъ, кварцомъ и свинцовыми обрѣзками и, такимъ образомъ, освобождается отъ сѣрнистаго мышьяка, который затѣмъ употребляется какъ желтая краска (царская желть).

На практикѣ оказался удобнымъ способъ Thorn'a, состоящій въ томъ, что нагрѣтую до 70—80° камерную кислоту обрабатываютъ ($^1/_2\%$) тіосѣрнонатріевою солью, причемъ мышьякъ выдѣляется какъ желтый трехсѣрнистый мышьякъ и собирается на поверхности кислоты въ видѣ желтыхъ хлопьевъ:

$$\underset{}{As_2O_3} + \underset{\text{тіосѣрнонатріевая соль}}{3Na_2S_2O_3} = \underset{\text{трехсѣрнистый мышьякъ.}}{As_2S_3} + 3Na_2SO_4$$

Само собою разумѣется, что при описанныхъ способахъ, произведенныхъ съ сѣроводородомъ, вмѣстѣ съ мышьякомъ выдѣляется одновременно главное количество свинца въ видѣ сѣрнистаго свинца.

Изъ другихъ, менѣе выгодныхъ способовъ очищать сѣрную кислоту отъ мышьяка, можно упомянуть слѣдующіе.

а) Удаленіе мышьяка въ видѣ летучаго трехлористаго мышьяка $AsCl_3$. При этомъ способѣ предполагается, что весь мышьякъ находится въ видѣ мышьяковистой кислоты. Въ противномъ случаѣ присутствующая мышьяковая кислота должна быть превращена въ мышьяковистую кислоту. Различными способами стараются достигнуть означенную цѣль слѣдующимъ образомъ:

Нагрѣваніемъ сѣрной кислоты съ хлористымъ свинцомъ, хлористымъ натріемъ (Otto), хлористымъ баріемъ (Gräger) или пропусканіемъ хлористоводороднаго газа въ горячую сѣрную кислоту (Buchner).—Если сѣрная кислота содержитъ мышьяковую кислоту, то послѣдняя раскисляется на мышьяковистую кислоту тѣмъ, что къ горячей сѣрной кислотѣ прибавляютъ угольный порошокъ, причемъ образуется сѣрнистая кислота SO_2.

Эти способы, основанные на выдѣленіи мышьяка въ видѣ летучаго трехлористаго мышьяка, имѣютъ тотъ недостатокъ, что ими не достигается желаемая цѣль съ достовѣрностью, и кромѣ того, они слишкомъ обстоятельны.

b) Превращеніе мышьяка въ мышьяковую кислоту. Такъ какъ мышьяковая кислота не летуча, то отдѣленіе мышьяковой кислоты отъ сѣрной должно происходить безъ затрудненія, на основаніи различной летучести обѣихъ кислотъ. Для этой цѣли прибавляютъ къ нагрѣтой сѣрной кислотѣ 0,3—0,4% перекиси марганца MnO_2 и перегоняютъ. Но этотъ способъ все-таки не ведетъ къ желаемой цѣли, такъ какъ вслѣдствіе диссоціаціи мышьяковой кислоты небольшія количества всегда переходятъ въ перегонъ. При работахъ въ малыхъ размѣрахъ всегда слѣдуетъ предпочитать освобожденіе отъ мышьяка посредствомъ сѣроводорода. Для этой цѣли простую кислоту разбавляютъ $^1/_8$ ч. воды, насыщаютъ промытымъ сѣроводороднымъ газомъ, даютъ отстоять 1—2 дня въ тепломъ мѣстѣ и фильтруютъ прозрачную жидкость сквозь стеклянную шерсть.

Удаленіе окисловъ и кислотъ азота не представляетъ затрудненій. По Pelouze прибавляютъ къ сѣрной кислотѣ $^1/_2$% сѣрноаммiачной соли. При нагрѣваніи окислы азота дѣйствуютъ на сѣрноаммiачную соль, образуя азотъ. Разумѣется, что не слѣдуетъ прибавлять слишкомъ много сѣрноаммiачной соли, потому что въ такомъ случаѣ перегонъ можетъ содержать примѣси амміака:

$$\underset{\text{амміакъ}}{4\,NH_3} + \underset{\text{окись азота}}{6\,NO} = \underset{\text{вода}}{6\,H_2O} + \underset{\text{азотъ.}}{5\,N_2}$$

Если кислота содержитъ окислы азота, то врядъ ли въ ней найдется сѣрнистая кислота. Впрочемъ, незначительныя примѣси послѣдней легко превращаются въ сѣрную кислоту прибавленіемъ небольшаго количества двухромокаліевой соли или марганцовокаліевой соли.

Освобожденная тѣмъ или другимъ способомъ отъ примѣсей мышьяка, сѣрнистой кислоты, окисловъ азота, немного разбавленная водою, очищенная посредствомъ осажденія и фильтраціи, сѣрная кислота подвергается перегонкѣ.

Механическій процессъ при перегонкѣ простой, крѣпкой сѣрной кислоты требуетъ нѣкоторыхъ объясненій, чтобы провести перегонку безъ препятствій и безъ опасности, особенно въ такихъ случаяхъ, когда не имѣется для того платиновыхъ аппаратовъ.

Сѣрная кислота имѣетъ, какъ вода, свойство кипѣть порывисто въ стеклянныхъ сосудахъ, вслѣдствіе плотнаго приставанія паровыхъ пузырей къ стѣнкамъ аппарата. Съ другой стороны, простая сѣрная кислота содержитъ около 0,2% сѣрносвинцовой соли, растворенной въ крѣпкой кислотѣ и оставшейся растворенною въ кипящей кислотѣ; но послѣ отгонки $^2/_3$ кислоты, сѣрносвинцовая соль начинаетъ выдѣляться, осаждается на днѣ реторты и служитъ причиною порывистаго кипѣнія кислоты, иногда принимающаго довольно значительные размѣры и не мало угрожающаго цѣлости реторты.

Такъ какъ упомянутая сѣрносвинцовая соль, по легко понятнымъ причинамъ, собирается въ самомъ глубокомъ мѣстѣ реторты, отъ котораго мѣста и происходятъ

порывы, то нагрѣваніе устраивается такъ, что огонь дѣйствуетъ болѣе на боковыя стѣнки реторты. Такъ какъ временная остановка перегонки способствуетъ собиранію выдѣлившейся свинцовой соли на днѣ реторты, и при новомъ повышеніи температуры порывистое кипѣніе начинается тѣмъ сильнѣе, то слѣдуетъ разъ-начатую перегонку безпрерывно довести до конца, чтобы держать выдѣлившуюся соль въ постоянномъ движеніи въ кипящей жидкости. Изъ этого можно вывести слѣдующія правила:

1) Топить слѣдуетъ такъ, чтобы нагрѣваніе реторты произошло сбоку, а не со средины дна.
2) Надо избѣгать перерыва кипѣнія, слѣдовательно, поддерживать равномѣрный огонь.
3) Прекращать перегонку, когда порывы дѣлаются слишкомъ сильными.

Какъ отчасти видно изъ предыдущаго, совершенно не обращено вниманія на перегонку надъ открытымъ огнемъ и вообще можно совѣтовать не пользоваться ею при обработкѣ болѣе значительнаго количества кислоты, такъ какъ она не достаточно безопасна для работника. Перегонка изъ песчаной бани требуетъ немного болѣе топлива, въ данномъ случаѣ—каменнаго угля, а при печахъ съ хорошею тягою—кокса съ каменнымъ углемъ.

Употребляемая здѣсь реторта требуетъ особаго испытанія. Такъ какъ точка кипѣнія сѣрной кислоты находится приблизительно при 327°, то стекло реторты подвергается значительному нагрѣванію, изъ чего слѣдуетъ, что стѣнки должны быть вездѣ равномѣрной толщины. Такъ какъ при ретортахъ съ тубулусомъ послѣднее условіе рѣдко исполняется, то здѣсь слѣдуетъ отдать предпочтеніе ретортамъ безъ тубулуса. Потомъ можно посовѣтовать употреблять реторты, въ которыхъ уже были произведены операціи перегонки, напр., очистка азотной кислоты. Такая реторта даетъ всегда извѣстную гарантію относительно своей прочности. Реторты изъ зеленаго стекла рѣдко выдерживаютъ перегонку сѣрной кислоты, бѣлое стекло въ такомъ случаѣ дѣлается очень мягкимъ; особо прочнымъ оказалось полубѣлое стекло. Стѣнки реторты не должны быть ни очень толсты, ни тонки; дно же реторты никогда не должно быть толще стѣнокъ.

Совѣтуемъ не брать одновременно слишкомъ большое количество сѣрной кислоты для перегонки, хотя всетаки слѣдуетъ принаравливаться къ величинѣ реторты и песчаной бани. 4—5 kg. представляютъ самое подходящее количество, и обрабатываются довольно легко. Реторта наполняется настолько, чтобы уровень жидкости находился еще на 3—4 cm. ниже основанія шейки. Не слѣдуетъ забывать, что 15 объемовъ крѣпкой сѣрной кислоты при температурѣ кипѣнія расширяются до 16 объемовъ.

Чтобы довести упомянутое выше порывистое кипѣніе до возможно меньшаго предѣла, требуется, во первыхъ, предварительное удаленіе возможно бо́льшаго количества сѣрносвинцовой соли и, во вторыхъ, присутствіе въ кипящей кислотѣ веществъ, которыя принадлежатъ къ хорошимъ проводникамъ тепла, или же препятствуютъ образованію большихъ паровыхъ пузырей, но въ то же время не подвергаются разрушенію кислотою. Для этой цѣли было предложено помѣщать въ реторту большое количество обрѣзковъ платиновой жести, или платиновую проволоку. Но такъ какъ подобныхъ платиновыхъ обрѣзковъ не имѣется почти никогда, а проволока только въ недостаточномъ количествѣ, то ихъ замѣняли кварцомъ, стекломъ, крупнымъ пескомъ и т. п. и съ нѣкоторымъ успѣхомъ. Raoult предлагалъ для той же цѣли ретортный уголь—остатокъ въ ретортахъ послѣ приготовленія свѣтильнаго газа. Хотя этотъ уголь и не подвергается вліянію сѣрной кислоты, но все таки не имѣется основательнаго объясненія его пользы. Когда нѣтъ подъ рукою ни платины, ни кварца, то можно употреблять маленькія, узкія, чистыя реактивныя трубочки съ разбитымъ дномъ, или сломанныя пополамъ, однимъ словомъ, имѣющія еще форму трубочки. Эти остатки, которые должны быть совершенно чисты, помѣщаютъ въ реторту, содержащую уже часть кислоты, столько, чтобы они занимали $^2/_3$ всего объема перегоняемой кислоты.

Рис. 39.

При соблюденіи описанныхъ мѣръ предосторожности можно смѣло приступить къ очисткѣ простой кислоты въ стеклянныхъ аппаратахъ.

Простую англійскую сѣрную кислоту, изъ которой удалены присутствующія въ ней сѣрнистая кислота и мышьякъ, и освобожденную разбавленіемъ $^1/_8$ объема воды и отстаиваніемъ отъ бо́льшаго количества сѣрносвинцовой соли, вливаютъ

при помощи стеклянной трубочки, на которую поставлена воронка, въ реторту безъ тубулуса, находящуюся въ стоячемъ положеніи на соломенномъ кружкѣ. Пока одинъ держитъ стеклянную трубочку, другой наливаетъ. Послѣ вливанія даютъ кислотѣ хорошенько стечь изъ трубочки и извлекаютъ послѣднюю изъ шейки реторты такъ, чтобы шейка не запачкалась кислотою. При употребленіи кварца или платиновыхъ обрѣзковъ, послѣдніе помѣщаются въ реторту до наливанія кислоты. Теперь покрываютъ дно песчаной бани въ пространствѣ 3—4 cm. азбестомъ, какъ плохимъ проводникомъ тепла, 1,3 cm. толстымъ слоемъ; между тѣмъ какъ одинъ помѣщаетъ на азбестъ реторту и держитъ ее въ подходящемъ положеніи, другой обсыпаетъ послѣднюю сухимъ пескомъ возможно выше и покрываетъ баню глинянымъ блюдомъ. Если только форма реторты и величина бани позволяютъ, то оказывается удобнымъ и верхнюю часть реторты обсыпать пескомъ такъ, чтобы реторта находилась совершенно подъ пескомъ. Здѣсь надо замѣтить, что слой песка, на которомъ находится дно реторты, долженъ быть по возможности тонокъ, и въ крайнемъ случаѣ не толще 1,5 cm. Если имѣется въ виду частое повтореніе очистки сѣрной кислоты, что можно приготовить подходящую баню изъ черной жести (рис. 40). Коническая форма нижней части бани (g) здѣсь очень удобна, такъ какъ она дѣлаетъ возможнымъ помѣщать реторту въ тонкій слой песка и этимъ облегчаетъ нагрѣваніе съ боковъ. Поверхность реторты, или всей бани покрываютъ глинянымъ горшкомъ, въ краю котораго, въ томъ мѣстѣ, гдѣ вы-

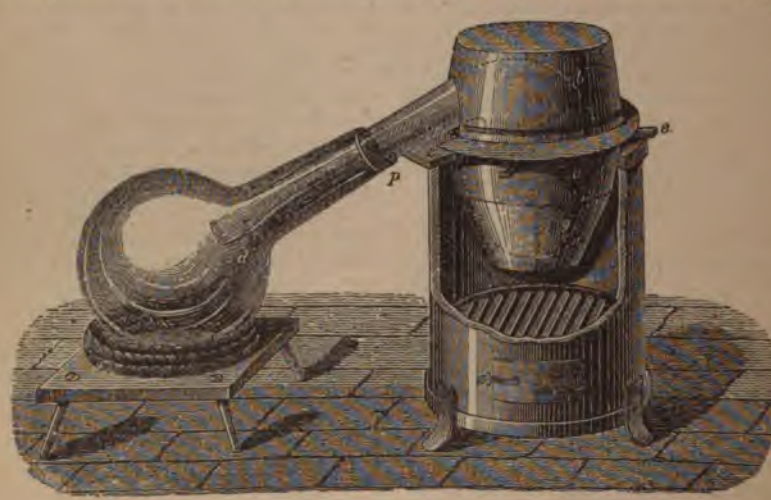


Рис. 40.

ходитъ шейка реторты, находится подходящая вырѣзка, или, по крайней мѣрѣ, проволочная петля. Край песчаной бани лежитъ на желѣзномъ кольцѣ съ 3 или 4 палочками (e) такъ, чтобы можно было удерживать баню въ жаровнѣ, въ которой производится топленіе древеснымъ углемъ. Чтобы предохранить шейку реторты отъ жару, подъ нее ставятъ кусочекъ изразца или глинянаго горшка (c). Въ видѣ пріемника приставляютъ колбу безъ замазки, но, во всякомъ случаѣ, такъ, чтобы шейка реторты достигала самой полости колбы.

Послѣ составленія перегоннаго аппарата по одному изъ описанныхъ способовъ, начинается топка. Содержимое реторты начинаетъ сперва легко кипѣть, и водяные пары, съ примѣсью небольшаго количества разведенной сѣрной кислоты и азотистыхъ паровъ, переходятъ въ пріемникъ, который по этому охлаждается холодною водою. Какъ только прекращается выдѣленіе водяныхъ паровъ, что узнается прикосновеніемъ къ верхушкѣ пріемника холоднымъ мокрымъ полотенцемъ, при чемъ не должно получаться внутри колбы на охлажденномъ мѣстѣ сгущенія сырости, то сѣрная кислота достигла приблизительно точку концентраціи, при которой она кипитъ (при 325 — 327°), перегоняясь въ видѣ гидрата сѣрной кислоты H_2SO_4. Вообще, температура находится около означенной точки, когда собралась въ пріемникѣ $^1/_6$ объема кислоты, разбавленной въ выше означенной пропорціи. Тогда одинъ снимаетъ пріемникъ, другой его сейчасъ же замѣняетъ новымъ, сухимъ, предварительно нагрѣтымъ и не очень маленькимъ. Перегоняющаяся сѣрная кислота капаетъ теперь отдѣльными каплями изъ ре-

торты въ пріемникъ, который не требуетъ охлажденія. Только въ томъ случаѣ покрываютъ пріемникъ мокрымъ полотенцемъ, на которое пускаютъ каплями холодную воду, если онъ наполняется бѣлыми парами. При этомъ слѣдуетъ позаботиться о томъ, чтобы стекающая съ полотенца вода не проникала по стѣнкѣ колбы до того мѣста, куда падаетъ выходящая изъ шейки реторты капля сѣрной кислоты. Эта капля имѣетъ температуру, по крайней мѣрѣ, въ 200° и вслѣдствіе охлажденія стекла снаружи, послѣднее на этомъ мѣстѣ легко можетъ треснуть. Совѣтуютъ предварительно помѣщать въ пріемникъ немного сѣрной кислоты, чтобы горячая капля, опускаясь въ нее, охладилась. Въ холодное время года обыкновенно достаточно воздушнаго охлажденія для сгущенія паровъ сѣрной кислоты.

Поддерживая равномѣрно топленіе, перегонка продолжается до тѣхъ поръ, пока не соберется въ пріемникѣ изъ 10 ч. взятой для обработки простой сѣрной кислоты 8 ч. чистой, или пока появляющіеся къ концу операціи толчки при кипѣніи не дѣлаются слишкомъ сильными. Чтобы, вслѣдствіе сотрясенія, которому при этомъ подвергается реторта, шейка реторты не повредила пріемника, слѣдуетъ помѣщать между ею и колбою нѣсколько изогнутыхъ кусочковъ платиновой жести, которые должны препятствовать непосредственному соприкосновенію двухъ стеклянныхъ плоскостей.

Если, несмотря на всѣ предосторожности при составленіи аппарата и веденіи перегонки, всетаки случилось бы, что реторта лопнула, и вслѣдствіе того изъ песчаной бани вдругъ показываются пары, то огонь подъ банею сейчасъ же заливается водою. Но если паровъ образовалось уже слишкомъ много, то лучше всего удалиться возможно скорѣе, двери лабораторіи оставить открытыми, окна отворить снаружи и аппаратъ предоставить самому себѣ. Не слѣдуетъ также допускать приближенія другого лица. Пары очень опасны для легкихъ.

Свойства. Чистая сѣрная кислота фармакопеи должна имѣть уд. вѣсъ 1,836—1,840 и содержать, вслѣдствіе того, 94—98% гидрата сѣрной кислоты и 6—2% воды. Абсолютно 100% сѣрную кислоту нельзя приготовить ни выпариваніемъ, ни перегонкою, вслѣдствіе ея сильной гигроскопичности и полученная, до сихъ поръ принятыми способами, самая крѣпкая кислота, уд. в. 1,842, которая обыкновенно называется 100 процентною, всегда содержитъ около 1,5% воды—совершенно какъ при такъ наз. Alcohol absolutus.

Чистая сѣрная кислота фармакопеи представляетъ собою прозрачную, безцвѣтную, маслообразную жидкость безъ запаха, въ жару летучую, очень гигроскопичную. При охлажденіи до 0° образуются безцвѣтные, призматическіе кристаллы, состоящіе изъ чистаго гидрата сѣрной кислоты, H_2SO_4. Кристаллы плавятся при + 10,5° но, разъ расплывшіеся, уже болѣе не застываютъ, даже ниже 0°.

При нагрѣваніи безводной сѣрной кислоты H_2SO_4, она начинаетъ дымить выше 30°, разлагаясь при этомъ на воду и ангидридъ сѣрной кислоты. Разложеніе усиливается при повышеніи температуры; при 338° кислота кипитъ, причемъ уходитъ столько сѣрнаго ангидрида (вода остается при кислотѣ), пока въ остаткѣ не получатся 98,4—98,8% безводной сѣрной кислоты, которая теперь перегоняется, не разлагаясь.

Описанный результатъ получается всегда, была ли взята для перегонки слабая сѣрная кислота, или содержащая много ангидрида. Пары сѣрной кислоты разлагаются при нагрѣваніи до 440° совершенно на трехокись сѣры (сѣрный ангидридъ) и воду: $H_2SO_4 = SO_3 + HO$. При дальнѣйшемъ нагрѣваніи образующаяся трехокись сѣры разлагается на кислородъ и двуокись сѣры (сѣрнистый ангидридъ) $SO_3 = SO_2 + O$. Крѣпкая сѣрная кислота жадно поглощаетъ воду, вслѣдствіе чего она употребляется для просушиванія газовъ и паровъ, напр. H_2, CO_2, Cl_2, O_2, N_2, HCl, не очень легко соединяющихся съ кислотою. По той же причинѣ крѣпкая сѣрная кислота служитъ для наполненія эксикаторовъ, т. е. приспособленій для просушки, при обыкновенной тем-

пературѣ, веществъ, содержащихъ воду. Стремленіе сѣрной кислоты поглощать воду такъ сильно, что она выдѣляетъ элементы воды даже изъ прочныхъ химическихъ соединеній. Очевиднѣе всего это происходитъ при дѣйствіи крѣпкой сѣрной кислоты на углеводы. Послѣдніе объясняются, какъ соединенія углерода съ водою (откуда и названіе „углеводы"). Если на нихъ дѣйствуетъ сѣрная кислота, то вода отдѣляется отъ углерода. По этому говорятъ, что углеводы: дерево, сахаръ, крахмалъ, камедь и т. п. отъ дѣйствія на нихъ сѣрной кислоты обугливаются.

При смѣшеніи крѣпкой сѣрной кислоты съ водою происходитъ сильное повышеніе температуры. Самое значительное повышеніе температуры соотвѣтствуетъ образованію гидрата $H_2SO_4 + 2H_2O$ и происходитъ при смѣшеніи 100 ч. сѣрной кислоты съ 38 ч. воды. Температура подобной смѣси доходитъ до 125°, т. е. превышаетъ значительно точку кипѣнія воды.

Если при смѣшеніи сѣрной кислоты съ водою вливали бы воду въ кислоту, то часть воды превратилось бы моментально въ парообразное состояніе, при чемъ сѣрная кислота отчасти выбрасывалась бы изъ сосуда. По этому при смѣшеніи сѣрной кислоты съ водою поступаютъ такъ, что вливаютъ сѣрную кислоту тонкою струею въ воду, послѣднюю постоянно помѣшивая. Послѣ образованія упомянутаго гидрата $H_2SO_4 + 2H_2O$ дальнѣйшаго нагрѣванія по прибавленіи воды не происходитъ.

Сказанное здѣсь на счетъ смѣшенія сѣрной кислоты съ водою имѣетъ также значеніе для смѣшенія сѣрной кислоты со спиртомъ — вслѣдствіе низшей точки кипѣнія послѣдняго, въ еще болѣе значительномъ размѣрѣ.

По своимъ химическимъ свойствамъ сѣрная кислота принадлежитъ къ двухосновнымъ кислотамъ; она самая крѣпкая изъ минеральныхъ кислотъ, такъ какъ она въ водномъ растворѣ [1]) вытѣсняетъ всѣ извѣстныя кислоты изъ ихъ соли. Ея химическій составъ выражается въ формулѣ

$$SO_2 < \begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix} \quad \text{или} \quad HO - S - O - O - OH,$$

объясняющей двухосновность кислоты присутствіемъ двухъ гидроксиловыхъ группъ.

Соли сѣрной кислоты различаются между собою, какъ первичныя или кислыя и вторичныя или нейтральныя соли. Ихъ формулы слѣдующія:

$$SO_2 < \begin{matrix} OH \\ OM \end{matrix} \qquad SO_2 < \begin{matrix} OM \\ OM \end{matrix}$$

первичная или кислая соль — вторичная или нейтральная соль

при чемъ **M** обозначаетъ одноатомный металлъ.

Вторичныя соли, за исключеніемъ кальціевой, стронціевой, баріевой и свинцовой солей, въ водѣ довольно легко растворяются и не разлагаются при слабомъ накаливаніи. Въ общемъ онѣ имѣютъ нейтральную реакцію къ лакмусовой краскѣ; но существуютъ нѣкоторыя (нейтральныя) вторичныя соли, отъ которыхъ синяя лакмусовая бумага краснѣетъ, какъ напр., сѣрномѣдная и сѣрноцинковая соли.

Первичныя соли, изъ которыхъ, впрочемъ, хорошо извѣстны только соли щелочныхъ металловъ, имѣютъ кислую реакцію. Соли щелочей превращаются при накаливаніи, теряя воду, въ соли пиросѣрной кислоты, напр.:

$$\underset{\text{первичная сѣрнокаліевая соль}}{2KHSO_4} + H_2O = \underset{\text{пиросѣрнокаліевая соль.}}{K_2S_2O_7}$$

[1]) Въ калильномъ жару сѣрная кислота вытѣсняется нѣкоторыми, при обыкновенной температурѣ болѣе слабыми кислотами, напр. кремневою, борною кислотами.

Со спиртами сѣрная кислота образуетъ также 2 ряда эѳировъ, напр.:

$$SO_4 < \begin{matrix} H \\ C_2H_5 \end{matrix} \qquad SO_4 < \begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}.$$

кислый, сѣрнокислый этиловый эѳиръ или этилосѣрная кислота — нейтральный сѣрнокислый этиловый эѳиръ.

Съ производными бензола сѣрная кислота образуетъ продукты замѣщенія, причемъ, при выдѣленіи воды, поступаетъ въ соединеніе сульфогруппа—SO_3H. Такъ, при дѣйствіи сѣрной кислоты на фенолъ получаются фенолосѣрныя кислоты:

$$C_6H_4 < \begin{matrix} OH \\ \boxed{H + HO} \end{matrix} SO_3H = H_2O + C_6H_4 < \begin{matrix} OH \\ SO_3H \end{matrix}$$

фенолъ — сѣрная кислота — фенолосѣрная кислота.

Въ органической химіи крѣпкая сѣрная кислота часто употребляется, какъ уплотняющее средство, вслѣдствіе своей способности отнимать воду, напр., при приготовленіи эѳировъ изъ спиртовъ.

Въ общемъ, сѣрная кислота не владѣетъ окисляющими свойствами, хотя она и растворяетъ нѣкоторые металлы, напр., желѣзо, цинкъ. Если раствореніе совершается въ слабомъ водномъ растворѣ и на холодѣ, то оно сопровождается выдѣленіемъ водорода:

$$\underset{\text{цинкъ}}{Zn} + H_2SO_4 = \underset{\text{сѣрноцинковая соль.}}{ZnSO_4} + H_2$$

Нѣкоторые металлы, какъ серебро, мѣдь, ртуть въ холодной сѣрной кислотѣ не растворяются, но только въ горячей крѣпкой кислотѣ; въ такомъ случаѣ можно было бы говорить о посредственномъ окисляющемъ дѣйствіи сѣрной кислоты. Процессъ растворенія въ подобномъ случаѣ происходитъ такъ, что часть сѣрной кислоты въ началѣ превращается въ сѣрнистую кислоту, воду и кислородъ, что освобожденный кислородъ окисляетъ металлъ, и образующаяся окись металла растворяется въ остальной сѣрной кислотѣ, напр.:

$$\underset{\text{мѣдь}}{Cu} + 2H_2SO_4 = 2H_2O + SO_2 + \underset{\text{сѣрномѣдная соль.}}{CuSO_4}$$

Изъ реакцій надо отмѣтить слѣдующія:

1) Растворы сѣрной кислоты или ея солей даютъ съ хлористымъ баріемъ бѣлый осадокъ сѣрнобаріевой соли, нерастворимой въ кислотахъ и щелочахъ.

2) Растворы сѣрной кислоты или ея солей даютъ съ азотносвинцовою солью бѣлый осадокъ сѣрносвинцовой соли, растворимый въ растворахъ ѣдкаго натра и основной винноамміачной соли.

3) Свободная сѣрная кислота узнается при выпариваніи изслѣдуемой жидкости внесенѣ съ крупинкою сахара въ водяной банѣ. Въ присутствіи сѣрной кислоты сахаръ обугливается.

4) Нерастворимыя соли сѣрной кислоты сплавляются съ углекаліево-натріевою солью, чѣмъ онѣ превращаются въ растворимое состояніе.

Окислы и кислоты сѣры.

Окислы:	Кислоты:
	H_2SO_2 водородосѣрнистая кислота
SO_2 сѣрнистый ангидридъ	H_2SO_3 сѣрнистая кислота
SO_3 сѣрный ангидридъ	H_2SO_4 сѣрная кислота
	$H_2S_2O_3$ сѣрноватистая или тіосѣрная кислота
	$H_2S_2O_7$ пиросѣрная кислота
	$H_2S_2O_6$ дитіоновая кислота
	$H_2S_3O_6$ тритіоновая кислота
	$H_2S_4O_6$ тетратіоновая кислота.

H_2SO_2 водородосѣрнистая кислота получается при дѣйствіи цинка на сѣрнистую кислоту, при чемъ выдѣляющійся водородъ дѣйствуетъ возстановляющимъ образомъ:

$$H_2SO_3 + H_2 = H_2O + H_2SO_2.$$

Сильно обезцвѣчиваетъ растительныя краски.

SO_2 сѣрнистый ангидридъ, двуокись сѣры образуется при горѣніи сѣры на воздухѣ, при нагрѣваніи сѣрной кислоты съ мѣдью, серебромъ, ртутью

или углемъ. Представляетъ собою газъ съ проницательнымъ, острымъ запахомъ, дѣйствуетъ возстановляющимъ и обезцвѣчивающимъ образомъ.

H_2SO_3 сѣрнистая кислота въ такомъ видѣ неизвѣстна, но существуетъ, по всей вѣроятности, въ водномъ растворѣ сѣрнистаго ангидрида. Обезцвѣчиваетъ и возстановляетъ, напр., изъ хромовой кислоты окись хрома, изъ марганцовой кислоты закись марганца, обезцвѣчиваетъ многія растительныя краски, напр., красящее вещество вишень и черники.

SO_3 сѣрный ангидридъ, трехокись сѣры, получается при нагрѣваніи дымящейся сѣрной кислоты, далѣе, пропуская сѣрнистый ангидридъ и кислородъ надъ раскаленнымъ платинованнымъ азбестомъ. Безцвѣтныя призмы. Растворяется въ водѣ, образуя сѣрную кислоту.

H_2SO_4 сѣрная кислота, описанный здѣсь препаратъ.

$H_2S_2O_3$ тіосѣрная кислота, сѣроватистая кислота, извѣстна только въ видѣ солей. См. Natrium hyposulfurosum № 442.

$H_2S_2O_7$ пиросѣрная кислота, двусѣрная кислота находится въ дымящейся сѣрной кислотѣ и получается при соединеніи гидрата сѣрной кислоты съ сѣрнымъ ангидридомъ $H_2SO_4 + SO_3 = H_2S_2O_7$, переходитъ съ водою въ сѣрную кислоту и аналитически не отличается отъ послѣдней.

$H_2S_2O_6$ дитіоновая кислота, извѣстна въ растворѣ и въ видѣ солей; ея марганцовая соль получается при дѣйствіи марганца на сѣрнистую кислоту.

$$4\,SO_2 + 3\,MnO_2 = \underset{\text{дитіомарганцовая соль.}}{MnS_2O_6} + 2\,MnSO_4$$

$H_2S_3O_6$ тритіоновая кислота извѣстна въ растворѣ и въ видѣ солей. Получается раствореніемъ сѣры въ двусѣрнистокаліевой соли:

$$\underset{\text{двусѣрнистокаліевая соль}}{6\,[KHSO_3]} + 2\,S = \underset{\text{тритіонокаліевая соль}}{2\,K_2S_3O_6} + 3\,H_2O + \underset{\text{тіосѣрнокаліевая соль.}}{K_2S_2O_3}$$

$H_2S_4O_6$ тетратіоновая кислота извѣстна въ растворахъ и въ видѣ солей.

Тетратіононатріевая соль получается придѣйствіи іода на тіосѣрнонатріевую соль.

$$\underset{\text{2 мол. тіосѣрнонатріевой соли}}{\left|\begin{matrix}Na\\Na\end{matrix}\right| + \begin{matrix}S_2O_3Na\\S_2O_3Na\end{matrix}} = 2\,NaJ + \underset{\text{тетратіононатріевая соль}}{\begin{matrix}S_2O_3Na\\|\\S_2O_3Na\end{matrix}}$$

или $2\,[Na_2S_2O_3] + 2\,J = 2\,NaJ + S_4O_6Na_2$

Удѣльный вѣсъ и градусы по арэометру (Bé) водныхъ растворовъ сѣрной кислоты

при 15° Ц. (Bineau).

Удѣльный вѣсъ.	Градусы по Бомé(Bé)	Проц. H_2SO_4.	Проц. SO_3.	Удѣльный вѣсъ.	Градусы по Бомé(Bé)	Проц. H_2SO_4.	Проц. SO_3.
1,036	5	5,4	4,5	1,514	49	61,1	50,0
1,075	10	10,9	8,9	1,530	50	62,6	51,1
1,116	15	16,3	13,3	1,546	51	63,9	52,2
1,161	20	22,4	18,3	1,563	52	65,4	53,4
1,209	25	28,3	23,1	1,580	53	66,9	54,6
1,262	30	34,8	28,4	1,597	54	68,4	55,8
1,296	33	38,9	31,8	1,615	55	70,0	57,1
1,320	35	41,6	34,0	1,634	56	71,6	58,4
1,332	36	43,0	35,1	1,652	57	73,2	59,7
1,345	37	44,3	36,2	1,671	58	74,7	61,0
1,357	38	45,5	37,2	1,691	59	76,3	62,3
1,370	39	46,9	38,3	1,711	60	78,0	63,6
1,383	40	48,4	39,5	1,732	61	79,8	65,1
1,397	41	49,9	40,7	1,753	62	81,7	66,7
1,410	42	51,2	41,8	1,774	63	83,9	68,5
1,424	43	52,5	42,9	1,796	64	86,3	70,4
1,438	44	54,0	44,1	1,819	65	89,5	73,0
1,453	45	55,4	45,2	1,830	65,5	91,8	74,9
1,468	46	56,9	46,4	1,837	65,8	94,5	77,1
1,483	47	58,2	47,5	1,842	66,0	100 (?)	81,6 (?)
1,498	48	59,6	48,7				

Испытаніе. [1]) Послѣднее простирается на опредѣленіе безцвѣтности, отсутствія запаха, полной летучести и уд. вѣса. Изъ примѣсей обращаютъ вниманіе на присутствіе сѣрнистой или азотистой кислотъ, сѣрносвинцовой соли, свинца и мѣди, хлора (соляной кислоты), желѣза, азотной кислоты, селена и мышьяка.

1) Сѣрная кислота должна быть безцвѣтная, безъ запаха и въ жару совершенно летучая. Опытъ производится, лучше всего, выпариваніемъ 5 ccm. сѣрной кислоты въ чистой платиновой чашкѣ надъ небольшимъ пламенемъ, подъ хорошей тягой. Въ началѣ сѣрная кислота отпускаетъ только немного воды, потомъ она начинаетъ кипѣть и превращается въ тяжелые пары, обремѣняющіе дыхательные органы. Содержимое чашки окрашивается, даже при самой чистой кислотѣ, въ темный цвѣтъ, вслѣдствіе попадающей въ нее пыли; темный цвѣтъ исчезаетъ вмѣстѣ съ сѣрною кислотою и платиновая чашка остается чистою. Огнепостоянный остатокъ можетъ происходить отъ присутствія сѣрносвинцовой соли, мышьяковой кислоты и т. п., присутствіе которыхъ опредѣляется точнѣе ниже приведенными реакціями.

2) Къ 10 g. остывшей разведенной сѣрной кислоты (1 : 5) прибавляютъ 5 капель раствора марганцовокаліевой соли, при чемъ жидкость не должна тотчасъ же обезцвѣтиться. Тотчасъ же происходящее обезцвѣчиваніе указываетъ на присутствіе сѣрнистой или азотистой кислотъ.

3) При разбавленіи 2—3 g. сѣрной кислоты 10 g. спирта не должно образоваться бѣлой мути. Соблюдаемая при этомъ осторожность состоитъ въ томъ, что сѣрную кислоту прибавляютъ тонкою струею къ спирту, послѣдній при этомъ легко взбалтывая. Но отнюдь не слѣдуетъ поступить на оборотъ, т. е. прибавлять спиртъ къ сѣрной кислотѣ. Въ этой смѣси не должно образоваться бѣлаго осадка, состоящаго изъ сѣрносвинцовой соли, даже по истеченіи продолжительнаго времени. Сѣрносвинцовая соль растворяется въ значительномъ количествѣ въ крѣпкой сѣрной кислотѣ. Но не растворяется она въ спиртѣ, какъ чистомъ такъ и содержащемъ сѣрную кислоту, равно какъ и не растворяется въ разведенной водою сѣрной кислотѣ. Въ чистой водѣ названная соль опять немного растворяется. — Появляющіеся при смѣшеніи спирта съ сѣрною кислотою воздушные пузырьки нельзя принимать за мутность. Въ чистой сѣрной кислотѣ даже по прибавленіи спирта не скоро выдѣлится сѣрносвинцовая соль; по этому производится рѣшающее наблюденіе черезъ 6—12 часовъ. Что образовавшійся бѣлый осадокъ на самомъ дѣлѣ и есть сѣрносвинцовая соль, узнается тѣмъ, что онъ послѣ сливанія или отфильтрованія прозрачной жидкости принимаетъ черный цвѣтъ отъ сѣроводородной воды, и что онъ растворяется въ основной винноамміачной соли.

4) 20 ccm. воды смѣшиваютъ съ 1 g. (10 каплями) сѣрной кислоты и раздѣляютъ смѣсь на двѣ части. Къ одной части прибавляютъ 15 ccm. сѣроводородной воды. Темное окрашиваніе, наблюдаемое, лучше всего, надъ бѣлою подкладкою, указываетъ на присутствіе тяжелыхъ металловъ, преимущественно мѣди и свинца.—Къ другой половинѣ

[1]) Надо замѣтить, что большинство испытаній производится въ предварительно разбавленной кислотѣ.

прибавляютъ немного раствора азотносеребряной соли. Бѣлый осадокъ или муть, отъ образованія хлористаго серебра, свидѣтельствуетъ о присутствіи соляной кислоты.

5) Къ 10 ccm. воды прибавляютъ 5 капель испытуемой сѣрной кислоты и потомъ 8 капель раствора желтой кровяной соли, при чемъ не должно тотчасъ же образоваться синяго окрашиванія. Тотчасъ же появляющееся синее окрашиваніе или синій осадокъ (берлинская синь) указываютъ на присутствіе желѣза въ видѣ сѣрножелѣзной соли $Fe_2(SO_4)_3$. Появляющееся черезъ нѣкоторое время окрашиваніе имѣетъ причиною разложеніе желѣзистоціанистой кислоты кислородомъ воздуха.

6) Чтобы испытать на азотную и азотистую кислоты, помѣщаютъ въ пробирную трубочку 1 ccm. раствора желѣзнаго купороса (см. реактивы) и прибавляютъ 2 ccm. неразбавленной сѣрной кислоты, посредствомъ тонкой пипетки, опускаемой до дна трубочки, такъ, чтобы образовалось 2 слоя жидкости. Появляющееся на мѣстѣ прикосновенія обѣихъ жидкостей бурое кольцо указываетъ на присутствіе азотной или азотистой кислотъ. Объясненіе этой реакціи см. при Acidum nitricum purum стр. 143.

7) Надъ 2 ccm. сѣрной кислоты осторожно помѣщаютъ 2 ccm. соляной кислоты, въ которой предварительно растворена крупинка сѣрнистонатріевой соли, при чемъ не должно образоваться ни краснаго кольца между обѣими жидкостями, ни краснаго осадка при осторожномъ нагрѣваніи. Появленіе описанной реакціи указываетъ на присутствіе селенистой кислоты H_2SeO_3 или селеновой кислоты H_2SeO_4. Селенистая кислота раскисляется сѣрнистою кислотою на красный элементарный селенъ

$$H_2SeO_3 + 2SO_2 + H_2O = 2H_2SO_4 + Se.$$

При означенныхъ условіяхъ удается доказать присутствіе $^1/_4$ mg. селенистой кислоты. Возстановленіе селенистой кислоты совершается уже на холодѣ, селеновая кислота требуетъ нагрѣванія съ соляной кислотою.

8) Для испытанія на мышьякъ пользуются способомъ Беттендорфа. Смѣшиваютъ 1 ccm. сѣрной кислоты съ 2 ccm. воды, даютъ остыть, и прибавляютъ 1 ccm. разведенной, такимъ образомъ, сѣрной кислоты къ 3 ccm. раствора хлористаго олова (см. реактивы). По истеченіи одного часа не должно происходить (отъ выдѣлившагося металлическаго мышьяка) бураго окрашиванія, тѣмъ менѣе еще бураго осадка. См. эту реакцію при Acidum hydrochloratum purum стр. 108.

9) Для опредѣленія крѣпости сѣрной кислоты пользуются, кромѣ установленія уд. вѣса, титрирнымъ способомъ. Для этого ввѣшаютъ 4,9 g. сѣрной кислоты въ колбочку, содержащую немного перегнанной воды и разбавляютъ до 100 ccm.; затѣмъ къ 25 ccm. разбавленной, такимъ образомъ, кислоты прибавляютъ 6 капель фенолфталеина и титруютъ нормальнымъ растворомъ ѣдкаго кали, причемъ до появленія краснаго окрашиванія, т. е. до полнаго насыщенія, должно израсходоваться 23,5 ccm. нормальнаго раствора, соотвѣтствующаго ($4 \times 23{,}5 =$) 94% сѣрной кислоты H_2SO_4. Такъ какъ $^1/_2$ эквивалента = 49 g. безводной сѣрной кислоты H_2SO_4 насыщаютъ ровно 1 литръ нормальнаго раствора ѣдкаго кали, то 4,9 g. такого же препарата должны требовать 100 ccm. нормальнаго раствора. Слѣдовательно, израсходованное для

насыщенія число ccm. нормальнаго раствора указываетъ прямо на процентное содержаніе гидрата въ данной кислотѣ.

Если сѣрная кислота, вслѣдствіе поглощенія воды, получила болѣе низкій уд. вѣсъ, чѣмъ это допускаетъ Фармакопея, то не слѣдуетъ стараться, концентрировать такую кислоту выпариваніемъ въ фарфоровой чашкѣ. Сѣрная кислота при этомъ поглотитъ еще болѣе воды, кромѣ того получитъ темный цвѣтъ отъ попадающей въ нее пыли. Но можно исправить дѣло такъ, что растворяютъ въ кислотѣ немного сѣрнаго ангидрида, или производятъ выпариваніе въ предварительно очищенной сѣрною кислотою ретортѣ.

Сохраненіе. Чистая сѣрная кислота сохраняется съ предосторожностью (списокъ Б.). Для сохраненія употребляютъ стклянки съ хорошо притертыми стеклянными пробками, при чемъ не будетъ лишнимъ, горлышко стклянки предохранять отъ дѣйствія воздуха пришлифованнымъ колпакомъ, потому что кислота не только очень гигроскопична, но и съ жадностью поглощаетъ амміакъ, находящійся въ воздухѣ. Бѣлая соль, покрывающая иногда отверстіе стклянки около пробки, и есть сѣрноамміачная соль. При выливаніи кислоты изъ штангласа слѣдуетъ предварительно тщательно обтереть края стклянки обрѣзками фильтровочной бумаги, которые послѣ того уничтожаются.

Слѣдуетъ еще обратить вниманіе, что кислота отъ пыли или попавшихъ въ нее органическихъ веществъ принимаетъ темный цвѣтъ.

Если чистая сѣрная кислота была получена въ баллонахъ, то совѣтуется ее разливать въ стклянки, емкости около 10—12 фунтовъ.

Ожоги, причиненные сѣрною кислотою, заживаютъ хорошо, если ихъ послѣ обмыванія водою, покрываютъ линиментомъ изъ известковой воды и льнянаго масла.

Примѣненіе. Чистая сѣрная кислота назначена для внутренняго и наружнаго медицинскаго употребленія, но не примѣняется, кромѣ какъ прижигающее, никогда въ концентрированномъ, а только въ разведенномъ видѣ, какъ Acidum sulfuricum dilutum и Mixtura sulfurica acida. Въ фармацевтической практикѣ она употребляется для приготовленія другихъ врачебныхъ средствъ и какъ реактивъ. См. также Acid. sulfur. dilut. Если врачемъ прописано Acidum sulfuricum, безъ обозначенія крѣпости, то всегда отпускается Acid. sulfur. dilut.

Наружно крѣпкая сѣрная кислота употребляется, какъ прижигающее, въ чистомъ видѣ или въ смѣси съ какимъ либо порошкомъ, напр. Carbo pulv. Отпускается она только въ стклянкахъ съ притертыми пробками.

38. Acidum sulfuricum purum dilutum.

Spiritus Vitrioli. Чистая разведенная сѣрная кислота. Verdünnte Schwefelsäure. Acide sulfurique dilué. Diluted sulfuric acid.

Rp. Acidi sulfurici puri 94% partem unam 1
Aquae destillatae partes quinque 5

Въ фарфоровый или стеклянный сосудъ сперва наливается вода и къ ней мало-по малу прибавляется чистая крѣпкая сѣрная кислота, при постоянномъ помѣшиваніи стеклянною палочкою.

Исторія. Введеніе въ употребленіе разведеннаго препарата совершилось уже въ самое первое время появленія сѣрной кислоты въ торговлѣ, въ концѣ минувшаго столѣтія. Въ первой половинѣ прошлаго столѣтія аптекаря готовили Oleum sulphuris per Campanum (сѣрное масло, приготовленное подъ стекляннымъ колоколомъ). Faginus говоритъ въ своемъ Dispensatorium regium et electorale Borussico-Brandenburgicum 1747 слѣдующее:

„E sulphure flavo, arsenicalis malignitatis non participe, in pulverem redacto, in scutella terrea non nimis ampla, nec alta nimis (плоское блюдечко), patinae vitreae latae, interveniente sustentaculo vitreo (стеклянный четыреугольникъ), imposita, et suspenso desuper receptaculo amplo vitreo, campanae forma praedito, deflagrante paratur. Coagulato nimirum in campana Sulphuris fumo, indeque in substratam ipsi patinam destillante. Ubi observandum aëre udo et pluvioso felicius hoc succedere negotium, plusque Olei, (haud adaequate sic dicti) quam sicco aut sereno coelo colligi".

Описанная жидкость, содержащая значительныя количества сѣрнистой кислоты, употреблялась, разбавленная водою, для врачебныхъ цѣлей.

Приготовленіе. При смѣшеніи крѣпкой сѣрной кислоты съ водою, происходитъ, какъ уже было сообщено выше, на стр., 192, повышеніе температуры вслѣдствіе образованія гидратовъ сѣрной кислоты.

Размѣръ повышенія температуры зависитъ отъ различныхъ причинъ, а именно: отъ пропорціи, въ которой употребляется сѣрная кислота относительно воды, отъ количества двухъ веществъ, подвергаемыхъ смѣшенію (нѣтъ сомнѣнія, что при смѣшеніи незначительныхъ количествъ охлажденіе совершается гораздо скорѣе, чѣмъ при обработкѣ болѣе крупныхъ массъ), наконецъ отъ способа, которымъ руководствуются при смѣшеніи, или отъ скорости, съ которою совершается манипуляція.

Если къ 1 ч. воды сразу прибавляютъ 2 ч. крѣпкой сѣрной кислоты, то температура поднимается приблизительно до 125° C. Вслѣдствіе скораго смѣшенія равныхъ вѣсовыхъ частей воды и сѣрной кислоты температура поднимается до 110° C. При скоромъ смѣшеніи равныхъ объемовъ воды и сѣрной кислоты температура поднимается до 115° C. Но при смѣшеніи 5 ч. воды и 1 ч. сѣрной кислоты повышеніе температуры доходитъ только до 60° C. Всѣ приведенныя данныя относятся только къ смѣшенію обоихъ веществъ въ небольшомъ количествѣ, при чемъ сильному нагрѣванію препятствуетъ испусканіе теплоты въ окружающій воздухъ. Обстоятельства получаютъ совершенно другой видъ, если приходится оперировать съ болѣе значительными количествами. Опасность смѣшенія сѣрной кислоты съ водою заключается именно въ томъ, что къ сѣрной кислотѣ прибавляется вода въ столь небольшомъ количествѣ, что получается возможность образованія гидрата $H_2SO_4 + 2H_2O$, при чемъ и происходитъ самое значительное повышеніе температуры. См. стр. 192. Такъ какъ послѣдняя поднимается выше 100° C., то часть воды выдѣляется въ видѣ паровъ и выбрасываетъ при этомъ болѣе или менѣе значительныя количества сѣрной кислоты. Подобное нежелательное приключеніе происходитъ именно, если вливаютъ воду въ сѣрную кислоту.

Для избѣжанія послѣдняго, существуетъ основное правило химика и фармацевта, произвести смѣшеніе сѣрной кислоты съ водою такъ, что вливаютъ сѣрную кислоту въ воду тонкою струею и при постоянномъ помѣшиваніи. Помѣшиваніе производится стеклянною или фарфоровою палочкою; при наблюденіи указанныхъ мѣръ предосторожности жидкость шипитъ, но не брызгаетъ.

Во всякомъ случаѣ, отвѣшиваютъ потребныя количества сѣрной кислоты и перегнанной воды, въ отдѣльныхъ сосудахъ и производятъ послѣ того уже смѣшеніе. Тарировать штанглазъ съ сѣрною кислотою и изъ него брать потребное количество кислоты обратнымъ взвѣшиваніемъ—это способъ, который слѣдуетъ называть злоупотребленіемъ.

Если требуется смѣшеніе болѣе значительныхъ количествъ, напр., 15 фунтовъ воды и 3 фунтовъ сѣрной кислоты, то операція производится нѣсколькими порціями въ фарфоровой чашкѣ, поставленной на соломенный кружокъ. Незначительныя количества, напр. 250 g. воды и 50 g. кислоты смѣшиваютъ въ колбочкѣ или тонкостѣнномъ химическомъ стаканѣ. Нельзя совѣтовать производить смѣшеніе въ штанглазѣ подъ „Acid. sulfur dil.", такъ какъ въ концѣ концовъ сосудъ все таки можетъ лопнуть.

По охлажденіи кислотную смѣсь еще разъ взвѣшиваютъ и прибавляютъ количество испарившейся воды.

Свойства. Чистая разведенная сѣрная кислота представляетъ собою прозрачную, безцвѣтную жидкость, безъ запаха, очень кислаго вкуса. Уд. вѣсъ при 15° C.=1,110—1,114, что соотвѣтствуетъ содержанію 16% (точнѣе 15,6—16,2%) сѣрной кислоты H_2SO_4.

Испытаніе. Если сѣрная кислота была взята чистая, испытанная способомъ, указаннымъ при крѣпкой сѣрной кислотѣ, № 37 и разведеніе было произведено съ должною предосторожностью, то препаратъ будетъ соотвѣтствовать требованію. При употребленіи чистой кислоты и чистой перегнанной воды достаточно будетъ опредѣленія уд. вѣса, для провѣрки правильнаго смѣшенія. — При опредѣленіи крѣпости посредствомъ титрованія требуютъ 4,9 g. разведенной сѣрной кислоты для нейтрализаціи 16 ccm. нормальнаго раствора ѣдкаго кали, что и соотвѣтствуютъ 16% H_2SO_4 въ данномъ количествѣ препарата. Подробности см. стр. 196.

Сохраненіе. Сохраняется въ стклянкѣ съ притертою пробкою. Особыхъ предосторожностей при этомъ не требуется.

Отпускъ. Разведенная сѣрная кислота представляетъ ту форму, въ которой сѣрною кислотою пользуются для внутренняго употребленія. Въ такомъ случаѣ, если врачемъ не отмѣчено на рецептѣ слово dilutum, всегда отпускается разведенная кислота, преимущественно, если лѣкарство назначено для внутренняго употребленія. Пилюльныя массы, въ которыя входитъ разведенная сѣрная кислота, приготовляются въ фарфоровой ступкѣ. Свѣжая масса должна быть мягкая, потому что черезъ полчаса, когда органическіе порошки успѣли пропитываться кислотою, происходитъ образованіе желаемой консистенціи.

Дѣйствіе и примѣненіе. Разведенная сѣрная кислота задерживаетъ гніеніе и броженіе, раздражаетъ и съеживаетъ ткани. Внутрь, въ сильно разведенномъ видѣ она утоляетъ жажду, будто замедляетъ пульсъ и понижаетъ температуру, но при долгомъ употребленіи разстраиваетъ пищевареніе.—Наружно употребляется для обмыванія отмороженныхъ мѣстъ и при слегка кровоточащихъ опухоляхъ и ранахъ, какъ вяжущее (Mixt. vulner. acid.). Внутрь при высокой температурѣ, при поносахъ, желудочныхъ кровотеченіяхъ, а преимущественно, въ формѣ лимонада, какъ предохранительное отъ хроническаго отравленія свинцомъ (на бѣлильныхъ фабрикахъ и подобныхъ заведеніяхъ). Большія дозы (20—30 g.) смертельны.

Limonade minérale, употребляемый во франціи сѣрнокислый лимонадъ, состоитъ изъ 12 g. разведенной сѣрной кислоты уд. в. 1, 112, 1 литра воды и 50—100 g. сахарнаго сиропа.

Сѣрнокислый лимонадъ Gendrin'a приготовляется изъ 5 g. разведенной сѣрной кислоты, 1000 g. воды, 60 g. спирта и 6 капель лимоннаго масла. Три раза въ день по 1 большой рюмкѣ (при отравленіи свинцомъ и какъ предохранительное отъ отравленія свинцомъ).

---

39. Acidum tannicum.

Acidum gallotannicum s. quercitannicum s. scytodephicum. Tanninum. Дубильная или орѣшкодубильная кислота. Таннинъ. Gerbsäure. Gallusgerbsäure. Digallussäure. Gerbstoff. Tannin. Acide tannique. Tannic acid.

Исторія. Дубильную кислоту, какъ составную часть дубильныхъ орѣшковъ, нашли въ 1793 г. Deyeux, въ 1795 г. Seguin; они называли полученное ими вещество таниномъ, отъ французскаго слова tanner=дубить. Впослѣдствіи Berzelius данное вещество приготовилъ въ чистомъ видѣ. Названіе „Acidum

scytodephicum или scytodepsicum происходитъ отъ греческаго σκυτος = кожа и δεφω или δεψειω = дублю. Pelouze (1834) опредѣлилъ, что дубильное вещество есть кислота (дубильная кислота) и сообщилъ удобный способъ ея приготовленія изъ дубильныхъ орѣшковъ. Hlasiwetz и Strecker занимались опредѣленіемъ строенія дубильной кислоты; послѣдній ее принялъ за глюкозидъ, такъ какъ онъ, при расщепленіи ея посредствомъ разведенной сѣрной кислоты, наблюдалъ появленіе галловой кислоты и сахара. H. Schiff, наконецъ, доказалъ съ достаточною достовѣрностью, что вещество, получаемое изъ чернильныхъ орѣшковъ и названное „таннином“ не есть глюкозидъ, а дигалловая кислота.

Различные сорта таннина и мѣстонахожденіе въ природѣ. Подъ названіемъ дубильныхъ кислотъ или дубильныхъ веществъ подразумѣваютъ въ наше время цѣлый рядъ сильно распространенныхъ въ растительномъ царствѣ его составныхъ частей, содержащихъ болѣе углерода и кислорода, чѣмъ углеводы, и отличающихся вяжущимъ вкусомъ, растворимостью въ водѣ и спиртѣ, способностью давать съ солями желѣза зеленыя или темносинія окрашиванія, вообще—образовать нерастворимыя соединенія съ солями тяжелыхъ металловъ, производить осадки въ растворахъ бѣлковыхъ соединеній и превращать животную кожу въ состояніе эластичное и неспособное подвергаться гніенію.

Самая старая классификація дубильныхъ кислотъ (по Gmelin'y), по окрашиванію, которое онѣ производятъ съ солями окиси желѣза: въ дубильныя вещества, придающія желѣзу синій и зеленый цвѣта, не соотвѣтствуетъ теперешнимъ свѣдѣніямъ о дубильныхъ веществахъ; съ тѣхъ поръ, какъ Geiger и Cavallius показали, что то же дубильное вещество, которое съ хлорнымъ желѣзомъ даетъ зеленое окрашиваніе, съ уксусножелѣзною солью принимаетъ темносиній цвѣтъ, и что посредствомъ щелочей или кислотъ темносиніе осадки превращаются въ зеленые, а зеленые въ синіе.

Болѣе раціонально слѣдующее раздѣленіе, основанное на физіологическихъ отношеніяхъ [1]):

I. Дубильныя вещества, имѣющія физіологическое значеніе.

II. Дубильныя вещества, представляющія выдѣленія растеній:

a) нормальныя выдѣленія,

b) патологическія выдѣленія.

I. Къ дубильнымъ веществамъ, имѣющимъ физіологическое значеніе, можно причитать тѣ изъ нихъ, которыя встрѣчаются довольно часто и относительно въ обильномъ количествѣ, во многихъ молодыхъ частяхъ растеній, напр.: въ зародышевыхъ листьяхъ дуба, въ всходящихъ сѣмянахъ Cynoglossum, Anchusa и др., въ вѣтвяхъ хвойныхъ растеній и другихъ деревьевъ, далѣе, въ раздражимыхъ органахъ, напр.: въ двигательныхъ суставахъ Mimosa pudica и въ щупальцахъ разныхъ видовъ Drosera. При дальнѣйшемъ развитіи растенія указанныя дубильныя вещества исчезаютъ и, какъ предполагается, превращаясь въ питательныя вещества, расходуются на питаніе и другіе жизненные процессы. Для техники названная группа не имѣетъ значенія вслѣдствіе того, что она встрѣчается лишь въ незначительномъ количествѣ.

II. Дубильныя вещества, представляющія выдѣленія растеній, образуютъ другой классъ, такъ какъ они появляются въ живомъ растеніи какъ конечные продукты обмѣна веществъ, какъ выдѣленія (excreta). Нѣкоторыя изъ послѣдняго рода веществъ также регулярно встрѣчаются въ различныхъ растеніяхъ. Большею частію они накопляются въ большомъ, иногда даже довольно значительномъ количествѣ въ различныхъ тканяхъ и органахъ, напр.: въ корѣ, древесинѣ, листьяхъ, плодахъ, не находя себѣ физіологическаго примѣненія, или превращаются въ флобафены, играющія роль красящихъ веществъ.

a) Къ этимъ нормальнымъ дубильнымъ выдѣленіямъ принадлежатъ дубильныя вещества различныхъ дубильныхъ коръ, напр. дубовой коры, гемлоковой коры и др., листьевъ Rhus coriaria, привозимыхъ подъ названіемъ сумака изъ Южной Европы и Южно-Западной Азіи; дубильное вещество бобовъ „Bablah“ (отъ Acacia nilotica Del., A. arabica Willd.); плодовъ Caesalpinia coriaria Willd., называемыхъ „Dividivi“; такъ называемыхъ „Myrobalani“ (фруктовъ Terminalia Chebula Roxb. и др.); чашечекъ желудей различныхъ видовъ дуба, называемыхъ

[1]) Tannin, Gallussäure und Pyrogallussäure. Bearbeitet von der Chem. Fabrik auf Actien vorm. E. Schering Berlin 1886. II. Aufl.

„Valonea или Velany". Виды дуба, доставляющіе послѣдній продуктъ, обыкновенно опредѣляются еще старымъ общимъ названіемъ Quercus Aegilops, но какъ утверждаетъ Kotschy, греческіе и малоазіатскіе валоны происходятъ отъ видовъ Quercus, образующихъ группу Pachylepiae; къ этой группѣ принадлежитъ Quercus graeca K., Q. Valonea K. и Q. oophora K. Къ этому многочисленному ряду частей растеній, содержащихъ дубильное вещество, слѣдуетъ присоединить еще дубильные экстракты торговли: катеху (кашу) и кино, также представляющіе нормальныя выдѣленія, накопившіяся въ древесинѣ, въ коркѣ или вѣтвяхъ и листьяхъ различныхъ деревьевъ и кустарниковъ, доставляющихъ продажный товаръ.

b) Патологическія дубильныя выдѣленія. Патологическія образованія извѣстны подъ общимъ названіемъ дубильныхъ или чернильныхъ орѣшковъ: Gm. Gallae.

Передавая современное воззрѣніе о дубильныхъ веществахъ, слѣдуетъ прибавить, что многое остается еще не выясненнымъ, главнымъ образомъ потому, что привыкли подразумѣвать подъ названіемъ „дубильныхъ веществъ" очень различныя между собою химическія соединенія, имѣющіе только то общее, что реагируютъ на желѣзныя соли, осаждаютъ бѣлковыя вещества и проч. Равнымъ же образомъ сильно расходятся воззрѣнія на ту роль, которую играютъ въ растительномъ организмѣ дубильныя вещества: между тѣмъ, какъ съ одной стороны (Gregor Kraus) предполагается, что разъ образовавшееся дубильное вещество уже не подвергается болѣе дальнѣйшему превращенію, въ крайнемъ случаѣ только удаляется отъ мѣста своего происхожденія, съ другой стороны (Westermeier) утверждаютъ, что дубильное вещество во многихъ случаяхъ представляетъ очень важный промежуточный продуктъ обмѣна веществъ, особенно при образованіи углеводовъ. Приведенная выше классификація соотвѣтствуетъ послѣднему воззрѣнію.

Часто встрѣчается еще въ учебникахъ раздѣленіе R. v. Wagner'a, который также отличалъ физіологическія дубильныя вещества отъ патологическихъ. Онъ подразумѣвалъ подъ названіемъ физіологическаго дубильнаго вещества каждую дубильную кислоту, появляющуюся при нормальномъ развитіи растенія, значитъ, согласно вышеприведенному раздѣленію I и IIa, подъ названіемъ же патологическаго дубильнаго вещества, дубильную кислоту, образующуюся вслѣдствіе какого-нибудь болѣзненнаго процесса, т.-е. IIb.

Villon будто нашелъ дубильное вещество или подобное ему соединеніе въ жукѣ Calandra granaria.

Относительно номенклатуры описываемыхъ здѣсь соединеній надо отмѣтить, что подъ названіемъ дубильныхъ веществъ подразумѣваютъ всѣ соединенія, владѣющія свойствами, описанными въ началѣ данной статьи. Нѣкоторыя изъ болѣе извѣстныхъ названныхъ соединеній выдѣляются подъ общимъ названіемъ дубильныхъ кислотъ, хотя и не совсѣмъ послѣдовательно. Не безъ основанія опредѣляютъ различное происхожденіе дубильныхъ кислотъ прибавленіемъ названія производящаго растенія. Такъ, напр., говорятъ и пишутъ о орѣшкодубильной, дубодубильной (Acidum quercitannicum), хинодубильной, кофедубильной, катехудубильной (Acidum mimotannicum), кинодубильной (Acid. coccotannicum), сосновдубильной (Acid. pinitannicum), моринодубильной (Acid. morintannicum), папортникодубильной (Acid. filicitannicum) и проч. кислотахъ.

Дубильную кислоту собственно всегда представляетъ орѣшкодубильная кислота, такъ какъ свойства послѣдней изучены лучше остальныхъ.

По химическому составу разныя дубильныя кислоты и дубильныя вещества существенно различаются между собою, что, по всей вѣроятности, въ будущемъ удастся доказать химическими изслѣдованіями. Это можно заключить уже изъ того, что при сухой перегонкѣ нѣкоторыя изъ нихъ даютъ пирогаллолъ, а другія — пирокатехинъ. Кромѣ того, большинство веществъ, принятыхъ раньше за дубильныя, теперь считается глюкозидами, между тѣмъ, какъ по отношенію къ нѣкоторымъ изъ первыхъ, напр., орѣшкодубильной кислотѣ, извѣстно,

что они не глюкозиды. — Группа дубильныхъ веществъ принадлежитъ вообще въ химіи къ соединеніямъ, которыя менѣе всѣхъ извѣстны и труднѣе другихъ поддаются изученію.

Приготовленіе оффициальной дубильной (орѣшкодубильной) кислоты производится изъ дубильныхъ орѣшковъ, изъ которыхъ для данной цѣли почти исключительно употребляются китайскіе чернильные орѣшки, приблизительно съ 65—70%—японскіе съ 60—70% — и алеппскіе съ 55 — 65% — содержаніемъ дубильной кислоты. Которому изъ названныхъ сортовъ давать предпочтеніе, зависитъ отъ количества находящейся въ нихъ дубильной кислоты и отъ ихъ стоимости въ данномъ случаѣ.

Для понятія нижеизложенныхъ способовъ приготовленія, требуется выясненіе слѣдующихъ отношеній.

Чернильные орѣшки содержатъ, кромѣ орѣшкодубильной кислоты, еще галловую кислоту (около 3%), сахаръ (3%), эллаговую кислоту, крахмалъ и слѣды эѳирнаго масла, смолы, жира и красящихъ веществъ. Дубильная кислота растворяется въ водѣ и спиртѣ, но въ безводномъ эѳирѣ почти совсѣмъ не растворяется. Въ смѣси спирта съ эѳиромъ она растворяется тѣмъ легче и тѣмъ болѣе, чѣмъ больше спиртъ преобладаетъ надъ эѳиромъ. При взбалтываніи спирто-эѳирной настойки дубильныхъ орѣшковъ съ соотвѣтствующимъ количествомъ воды, послѣдняя извлекаетъ изъ спиртоэѳирнаго раствора бо́льшее количество дубильной кислоты, а также и спирта, между тѣмъ какъ верхній эѳирный слой содержитъ менѣе важныя составныя части (галловую кислоту, жиръ, смолу, красящія вещества), какъ легче растворимыя въ эѳирѣ.

Рис. 42. Ливеръ для приготовленія таннина

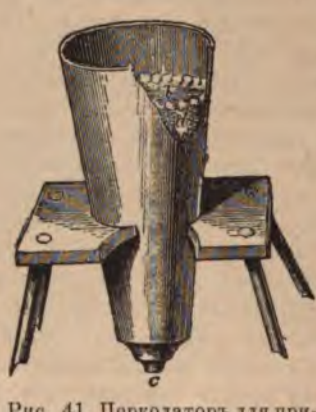


Рис. 41. Перколаторъ для приготовленія таннина. Во время работы покрывается крышкою.

Для полученія хорошаго препарата является необходимымъ устранить всякое прикосновеніе желѣзомъ, т. е. не слѣдуетъ употреблять желѣзныхъ инструментовъ, слѣдуетъ брать чистую, перегнанную (свободную отъ желѣза) воду и сохранять обрабатываемый матеріалъ отъ дѣйствія на него амміака. Порошкованіе чернильныхъ орѣшковъ производится или въ каменной ступкѣ посредствомъ деревяннаго пестика или въ мѣдной или латунной ступкѣ. Передъ порошкованіемъ орѣшки обмываются, взбалтывая ихъ нѣсколько (3) минутъ

перегнанною водою, потомъ обтираются чистыми платками и просушиваются въ сушильномъ шкафу.

Приготовленіе. а) Изъ мало-азіатскихъ чернильныхъ орѣшковъ. Прибором для извлеченія небольшихъ количествъ матеріала можно употреблять ливеръ или не очень маленькую раздѣлительную воронку, при болѣе значительныхъ количествахъ пользуются глинянымъ перколаторомъ, который передъ употребленіемъ въ первый разъ промывается горячею водою, чтобы удалить находящіяся случайно въ глазури растворимыя свинцовыя соли. Также можно пользоваться хорошо вылуженнымъ мѣднымъ или латуннымъ перколаторомъ, но отъ нихъ нужно удалить всѣ резиновыя пробки и трубки, замѣняя ихъ простыми пробками и стеклянными трубочками и кранами.

Въ узкую часть ливера или перколатора, выходное отверстіе котораго замкнуто пробкою (или стекляннымъ краномъ) помѣщаютъ щепокъ очищенной ваты, насыпаютъ на послѣднюю слой толченыхъ чернильныхъ орѣшковъ, величиною въ горохъ, освобожденныхъ отъ мелкаго горошка посредствомъ отсѣванія, потомъ слой болѣе мелкихъ кусочковъ и наполняютъ, наконецъ, аппаратъ крупнымъ порошкомъ до $^2/_3$ емкости. Затѣмъ орѣшки обливаются смѣсью изъ 4 ч. эѳира и 1 ч. спирта, на столь-

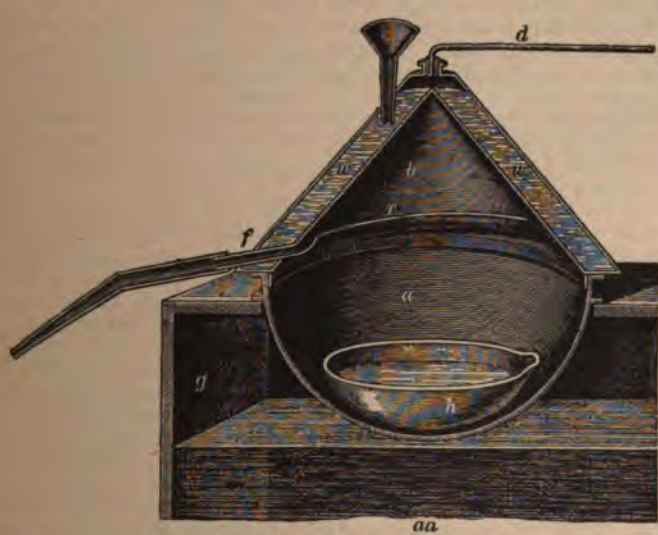


Рис. 43. Выпарительный аппаратъ Hager'a, находящійся въ паровомъ аппаратѣ, въ поперечномъ разрѣзѣ. Для отгонки эѳира изъ таннинового раствора. Подробное описаніе см. при „Extracta".

но, чтобы жидкость покрывала порошокъ 1—2 ст. толстымъ слоемъ и оставалась въ томъ же положеніи, даже послѣ того, какъ послѣдній пропитался растворителемъ. Верхнее отверстіе закрывается пробкою и аппаратъ оставляется 2—3 дня въ покоѣ, при чемъ только по временамъ провѣряютъ, не требуется ли прибавить немного спирто-эѳирной жидкости.

По истеченіи указаннаго времени открываютъ внизу пробку (или стеклянный кранъ), а также поднимаютъ осторожно верхнюю пробку и выпускаютъ жидкость въ подставленную стклянку. Послѣ стеченія всей жидкости, нижнее отверстіе снова закрывается пробкою, порошокъ опять обливается спирто-эѳирною смѣсью, которая снова спускается черезъ 2—3 дня. Остатокъ или выжимается, или изъ него вытѣсняется оставшаяся эѳирная смѣсь осторожнымъ наливаніемъ воды. Подвергая перегонкѣ стекшую воду, удается получить еще значительную часть эѳира; остатокъ послѣ перегонки употребляется для приготовленія чернилъ.

Смѣшаннымъ вмѣстѣ эѳиро-спиртнымъ жидкостямъ, содержащимъ тѣ составныя части чернильныхъ орѣшковъ (таннинъ, галловую кислоту, жиръ, смолу, хлорофиллъ, красящее начало), которыя растворяются въ спирто-эѳирѣ, и свободнымъ отъ тѣхъ,

которыя растворяются только въ водѣ, даютъ отстояться, сливаютъ прозрачную жидкость черезъ гигроскопическую вату и фильтруютъ мутный остатокъ.

Къ прозрачной спирто-эѳирной смѣси прибавляютъ $^1/_3$ ея объема перегнанной воды. Обѣ жидкости, которыя не должны нагрѣваться выше 15° С., сильно взбалтываютъ нѣкоторое время и оставляютъ на сутки въ покоѣ. При томъ образуются три слоя, изъ которыхъ нижній слой представляетъ концентрированный спирто-водный растворъ таннина, между тѣмъ какъ средній содержитъ мало таннина и много воды, а верхній, эѳирный слой на ряду съ очень небольшимъ количествомъ таннина, легко растворимыя въ эѳирѣ галловую кислоту, эллаговую кислоту, жиръ, смолу, красящее начало и пр. Нижніе слои отдѣляются отъ верхняго при помощи раздѣлительной воронки.

Для очистки взбалтываютъ спирто-водный растворъ таннина съ $^1/_2$ объемомъ эѳира, отдѣляютъ, послѣ осажденія, отъ послѣдняго и выпариваютъ въ водяной банѣ до консистенціи сиропа или экстракта, помѣшивая стеклянною палочкою, или еще лучше, въ выпарительномъ аппаратѣ Hager'a, допускающемъ собираніе оставшагося еще въ растворѣ эѳира. (Рис. 43). Если желаютъ получить таннинъ въ порошкѣ, то экстрактообразную массу расщепляютъ на клочки и высушиваютъ послѣдніе въ фарфоровыхъ чашкахъ или на тарелкахъ, при средней температурѣ, въ защищенномъ отъ пыли мѣстѣ, порошкуютъ въ фарфоровой ступкѣ и просушиваютъ порошокъ еще разъ, прежде чѣмъ помѣстить его въ банки.

b) Изъ китайскихъ чернильныхъ орѣшковъ. Извлекаютъ 10 ч. крупно истолченныхъ чернильныхъ орѣшковъ, какъ выше указано, два раза смѣсью эѳира со спиртомъ, выжимаютъ, прибавляютъ къ смѣшаннымъ, профильтрованнымъ жидкостямъ 2—3 ч. воды и отгоняютъ, по возможности полнѣе, спиртъ и эѳиръ. Остатокъ выпариваютъ при невысокой температурѣ до суха, растворяютъ въ $1^1/_2$ количествѣ воды, нагрѣваютъ растворъ 1—2 часа до 60°, прибавляя по временамъ выпаривающуюся воду, фильтруютъ послѣ остыванія и выпариваютъ прозрачный растворъ въ водяной банѣ до суха.

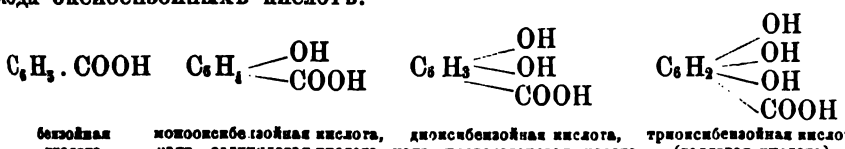
Acidum tannicum levissimum, легкій таннинъ или кристаллическій таннинъ получается такимъ образомъ, что сиропообразный растворъ таннина намазываютъ на стеклянныя доски, возможно скоро высушиваютъ, сухой слой соскабливаютъ стекляннымъ шпаделемъ и порошкуютъ. Такимъ образомъ дубильная кислота получается въ видѣ нѣжныхъ, пѣнистыхъ чешуекъ, очень легко растворимыхъ въ водѣ, но имѣющая слишкомъ объемистый видъ и, разумѣется, не состоящая изъ кристалловъ.

Таннинъ въ иголкахъ приготовляется на Chemische Fabrik auf Actien. vorm. E. Schering (герм. прив. 10076) слѣдующимъ образомъ. Растворъ таннина выпаривается въ вакуумѣ на столько, чтобы остывшая масса была хрупкою, а не липкою. Эта масса помѣщается въ мѣдный или оловянный котелъ съ рѣшетовиднымъ дномъ, такъ что подогрѣтая мягкая масса, подъ давленіемъ воздуха, выступаетъ изъ дырочекъ въ видѣ длинныхъ нитокъ (дно котла находится около 5 метровъ надъ землею). Нитки опускаются на скоро вертящійся деревянный или металлическій цилиндръ, съ котораго препаратъ снимается и измельчается. Хрупкія танниновыя нитки разламываются на блестящіе, иголкообразные кусочки, сходные съ кристаллами, но все таки не представляющіе кристалловъ.

Чистую дубильную кислоту получаетъ R. Gartenmeister (герм. прив. 51326) извлеченіемъ изъ чернильныхъ орѣшковъ посредствомъ уксуснаго эѳира. Послѣ отгонки уксуснаго эѳира и смѣшиванія остатка съ водою получается эмульсія, изъ которой нерастворимыя въ водѣ вещества выдѣляются въ видѣ комковъ, посредствомъ сильнаго механическаго движенія при помощи подходящихъ мѣшалокъ, взбалтыванія въ барабанахъ, вдуванія воздуха или обработки въ центробѣжныхъ машинахъ. Ускоряется разложеніе эмульсіи прибавленіемъ порошкованныхъ, нерастворимыхъ веществъ, которыя на дубильную кислоту не дѣйствуютъ, напр.; пемзы, глины, угля, тяжелаго шпата.—Другой способъ выдѣленія нерастворимыхъ въ водѣ веществъ изъ нечистаго таннина, извлеченнаго уксуснымъ эѳиромъ изъ чернильныхъ орѣшковъ, основывается на томъ, что въ водномъ растворѣ упомянутаго таннина производятъ осадки посторонними веществами, не дѣйствующими на дубильную кислоту, которые при осажденіи и увлекаютъ собою примѣси таннина. Особенно выгодными оказываются здѣсь осадки сѣрнистыхъ металловъ, не растворимыхъ въ слабо кислой жидкости. Къ водному раствору простаго таннина прибавляютъ, сильно помѣшивая, растворъ уксусно- или хлористомѣдной, свинцовой или цинковой солей, насыщаютъ сѣроводородомъ и нагрѣваютъ до 80—90° С. Сѣрнистый металлъ осаждается вмѣстѣ со всѣми нерастворенными веществами въ видѣ густыхъ хлопьевъ.

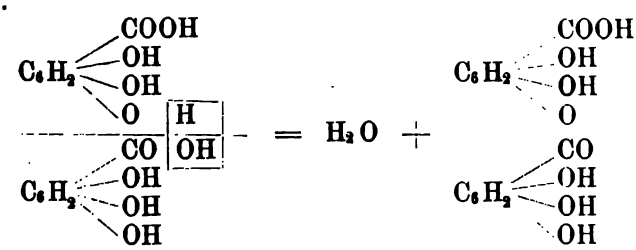
Химія. Дубильныя вещества раньше принимались за глюкозиды или, по крайней мѣрѣ, за соединенія, близко стоящія къ послѣднимъ. Также и орѣшкодубильную кислоту (Acidum tannicum) еще Strecker считалъ глюкозидомъ, пока Schiff не доказалъ, что орѣшкодубильная кислота не есть глюкозидъ, но ангидридъ галловой кислоты, а именно „дигалловая кислота“. Вслѣдствіе того при нашемъ обзорѣ и мы начинаемъ съ галловой кислоты.

Галловая кислота представляется какъ триоксибензойная кислота, какъ видно изъ слѣдующаго сопоставленія принадлежащихъ сюда оксибензойныхъ кислотъ:



бензойная кислота — монооксибензойная кислота, напр., салициловая кислота — диоксибензойная кислота, напр., протокатеховая кислота — триоксибензойная кислота (галловая кислота).

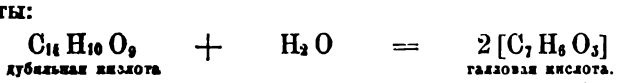
Если соединяютъ 2 пая галловой кислоты, отщепляя 1 пай воды, то получается дигалловая кислота или дубильная кислота (таннинъ).



2 пая галловой кислоты — дубильная (дигалловая) кислота.

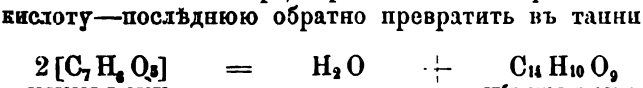
Что на самомъ дѣлѣ существуетъ подобная связь между галловою кислотою и таннином, на то имѣются слѣдующія доказательства, кромѣ того, что обѣ кислоты постоянно находятся вмѣстѣ одна съ другой:

1) Дубильная кислота легко превращается въ галловую кислоту, поглощая воду. Превращеніе происходитъ, напр., при кипяченіи воднаго раствора таннина съ разведенною сѣрною кислотою, или посредствомъ броженія въ водномъ растворѣ таннина. Способностью, превратить дубильную кислоту въ галловую, владѣютъ преимущественно разные виды грибка Penicillium. Чешуеобразныя выдѣленія, находящіяся въ заплѣсневѣлыхъ растворахъ таннина, состоятъ изъ галловой кислоты:



дубильная кислота — галловая кислота.

2) Напротивъ вышеизложеннаго, имѣется возможность, посредствомъ отщепленія воды — напр., при дѣйствіи хлорокиси фосфора на галловую кислоту—послѣднюю обратно превратить въ таннинъ:



галловая кислота — дубильная кислота.

Близкія отношенія таннина къ галловой кислотѣ дѣлаютъ понятнымъ, почему таннинъ даетъ отчасти тѣ же продукты превращенія, какъ и галловая кислота, напр., пирогаллолъ.

Впрочемъ, въ послѣднее время предполагаютъ, что рядомъ съ дубильною кислотою въ дубильныхъ орѣшкахъ находится еще глюкозидъ дубильной кислоты, т. е. эѳирообразное соединеніе дубильной кислоты съ виноградным сахаромъ; даже есть основаніе думать, что названный глюкозидъ представляетъ вообще ту форму, въ которой дубильная кислота существуетъ въ чернильныхъ орѣшкахъ и что при процессѣ полученія онъ расщепляется на дубильную кислоту и виноградный сахаръ.

Таннинъ владѣетъ кислотными свойствами и образуетъ съ основаніями соли, онъ разлагаетъ, напр., углекислыя щелочи, хотя не особенно энергично. Его соли всѣ аморфны, вслѣдствіе чего и бѣдны отличительными реакціями, кромѣ того онѣ очень непостояннаго состава.

Plumbum tannicum, дубильносвинцовая соль, получается при смѣшиваніи раствора таннина съ свинцовымъ уксусомъ въ видѣ коричневаго осадка и образуетъ составную часть Ungt. Plumbi tannici.

Hydrargyrum tannicum oxydulatum, дубильнортутистая соль, получается при растираніи азотнортутистой соли съ таннином и водою и представляетъ собою зеленовато-желтый, нерастворимый въ водѣ, порошокъ, содержащій около 40% ртути.

Свойства. Чистый таннинъ образуетъ бѣловатый или желтоватый, аморфный, волюминозный порошокъ, или блестящія, почти бѣлыя, легкія массы (Acidum tannicum levissimum) или шелковидныя крупинки. Изъ приведенныхъ сортовъ представляется оффицинальнымъ первый, порошкообразный. Таннинъ растворяется менѣе чѣмъ въ 1 ч. воды, въ 2 ч. 90% спирта, и 8 ч. глицерина, при чемъ образуются бурожелтые, почти прозрачные растворы, имѣющіе слабый, свойственный таннину (но не эѳирный) запахъ и кислую реакцію. Таннинъ почти нерастворимъ въ безводномъ эѳирѣ, между тѣмъ какъ онъ растворяется въ эѳирѣ, содержащемъ спиртъ и отнимаетъ у эѳира находящуюся въ немъ воду. Не растворяется онъ въ хлороформѣ, сѣроуглеродѣ, бензолѣ, петрольномъ эѳирѣ, въ жирныхъ и эѳирныхъ маслахъ (за исключеніемъ горько-миндальнаго масла, въ которомъ таннинъ растворяется).

При растореніи въ водѣ при обыкновенной температурѣ не всѣ сорта таннина относятся одинаково. Очень легко растворяется такъ наз. легкій кристаллическій таннинъ, между тѣмъ какъ нѣкоторые порошкообразные сорта при обыкновенной температурѣ гораздо труднѣе растворяются, при нагрѣваніи хотя и растворяются, но растворъ получается не столь прозрачнымъ, какъ отъ выше-упомянутаго кристаллическаго таннина. По всей вѣроятности различіе это основывается на томъ, что при порошкованіи и сушкѣ образовались другіе продукты, содержащіе менѣе воды, чѣмъ свѣжій препаратъ, которые только мало-по-малу опять превращаются въ таннинъ, поглощая воду и затѣмъ только растворяются въ водѣ. Водный растворъ имѣетъ сильно вяжущій вкусъ, но не горькій, даетъ кислую реакцію съ синею лакмусовою бумагою и отдаетъ слабымъ запахомъ дубильнаго отвара.

Въ отсутствіи воздуха можно сохранять водные растворы дубильной кислоты, при чемъ они не портятся. Но при доступѣ воздуха они поглощаютъ кислородъ и принимаютъ темный цвѣтъ. Дубильная кислота превращается при этомъ въ галловую, иногда даже въ эллаговую кислоту $C_{14}H_8O_9$. Если въ дубильной кислотѣ находится уже упомянутый глюкозидъ, то въ водномъ растворѣ образуется еще вино-

градный сахаръ. Чаще всего наблюдается измѣненіе, которому подвергается растворъ таннина при сохраненіи, состоящее въ томъ, что на поверхности раствора образуется слой плѣсневыхъ грибковъ и что замѣчаются кристаллическія выдѣленія, изъ галловой кислоты. Измѣненный такимъ образомъ растворъ, разумѣется, уже не годится для врачебнаго употребленія.

Изъ не очень слабаго, напр., 20% воднаго раствора, отъ прибавленія къ нему крѣпкой сѣрной кислоты или извѣстныхъ солей, напр., хлористаго натрія, хлористаго калія, уксуснокаліевой соли и др. (но не отъ азотнокаліевой и сѣрнонатріевой солей) таннинъ выдѣляется въ видѣ осадка. Процессъ тутъ совершается чисто физическій и основывается на томъ, что у таннина отнимается растворитель, въ данномъ случаѣ вода, переходящая къ соли или къ сѣрной кислотѣ. Подобный же процессъ происходитъ при „высаливаніи“ мыла и красильныхъ веществъ.

Съ растворами солей закиси желѣза, совершенно свободными отъ окиси желѣза, таннинъ не даетъ окрашиванія. Въ крѣпкомъ растворѣ таннина чистая сѣрножелѣзистая соль производитъ бѣлый, студенистый осадокъ, синѣющій на воздухѣ. Но отъ хлорнаго желѣза получается въ крѣпкомъ растворѣ таннина темносиній осадокъ, въ слабомъ же растворѣ только темносинее окрашиваніе, которое черезъ нѣсколько времени переходитъ въ зеленое, образуя желѣзистую соль и выдѣляя бурые хлопья; по прибавленіи сѣрной кислоты окрашиваніе исчезаетъ [1]). Реакція таннина съ желѣзными солями столь чувствительна, что даже въ водномъ растворѣ таннина 1 : 100,000 получается окрашиваніе, хотя и съ фіолетовымъ оттѣнкомъ. Темносиніе осадки въ растворѣ таннина получаются еще отъ растворимыхъ солей ванадиновой кислоты, на чемъ основано приготовленіе такъ наз. ванадиновыхъ чернилъ.

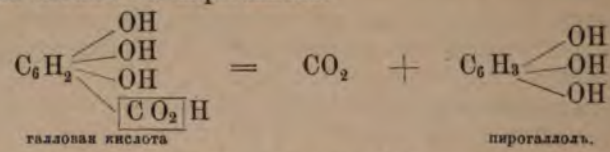
Нерастворимыя соединенія различнаго цвѣта дубильная кислота образуетъ со всѣми тяжелыми металлами (Pb, Cu, Hg, Sb, Bi), но получаемые здѣсь осадки не отличаются особымъ постоянствомъ химическаго состава. Щелочный растворъ мѣди, а также и растворы солей серебра и золота дубильною кислотою возстановляются, равнымъ же образомъ превращаются соли окиси желѣза въ соли закиси. См. выше.

Нерастворимыя соединенія дубильной кислоты получаются также и съ большинствомъ алкалоидовъ (вслѣдствіе чего таннинъ предлагается какъ противоядіе при отравленіяхъ послѣдними), со многими горькими веществами и глюкозидами (напр., каннабиномъ), съ крахмаломъ, бѣлковыми и клеевыми веществами. Но такъ какъ таннинъ не въ состояніи предохранять животную кожу отъ гніенія (какъ дубильныя вещества, употребляемыя въ кожевенномъ производствѣ), то въ названномъ производствѣ онъ не примѣняется.

При нагрѣваніи до 150—160° дубильная кислота вначалѣ темнѣетъ, при дальнѣйшемъ нагрѣваніи (до 210—215°) она распадается на углекислый ангидридъ, воду и пирогаллолъ, которые улетучиваются, между тѣмъ какъ въ остаткѣ получается мелангалловая кислота $C_6H_4O_2$. Исключительно послѣдняя образуется при скоромъ нагрѣваніи дубиль-

[1]) На образованіи дубильножелѣзныхъ соединеній основано примѣненіе таннина въ чернильномъ производствѣ. Потемнѣніе въ послѣдствіи свѣже-написаннаго крѣпко-желѣзными чернилами, зависитъ отъ того, что желѣзистыя соединенія въ чернилахъ на воздухѣ мало по малу окисляются, превращаясь въ желѣзныя соли.

ной кислоты. Происхожденіе пирогаллола не трудно объяснить, представляя себѣ, что при нагрѣваніи образуется сперва галловая кислота, переходящая затѣмъ въ пирогаллолъ:



галловая кислота — пирогаллолъ.

Какъ уже было сказано, при дѣйствіи кислорода воздуха на растворы дубильной кислоты образуется эллаловая кислота и т. д.

Значительно легче происходитъ поглощеніе кислорода (окисленіе таннина) въ щелочныхъ растворахъ дубильной кислоты. Растворъ таннина, содержащій ѣдкій калій, переходитъ на воздухѣ въ танноксиловую кислоту $C_7H_6O_6$, при продолжительномъ кипяченіи въ танномелановую кислоту (оксихинонъ?) $C_6H_4O_3$. Такъ какъ первое соединеніе имѣетъ бурокрасный цвѣтъ, и второе—черный, то легко объяснить, почему щелочные растворы таннина мало-по-малу принимаютъ темный, даже черный цвѣтъ, даже въ такомъ случаѣ, если они свободны отъ желѣза.

Дѣйствіемъ крѣпкой сѣрной кислоты на таннинъ получается, по Schiff'y, при 70—80° руфогалловая кислота, по Löwe,—аморфный продуктъ; разведенною сѣрною кислотою производится галловая кислота (на ряду съ виноградным сахаромъ, количество котораго зависитъ отъ присутствующаго глюкозида дубильной кислоты); азотная кислота образуетъ щавелевую кислоту. При дѣйствіи хлора, брома, бромноватой кислоты, іодноватой кислоты, хромовой кислоты, марганцовокаліевой соли, перекиси марганца и др. получаются, при выдѣленіи углекислоты, различные продукты разложенія, до сихъ поръ еще мало изслѣдованные. — Іодъ поглощается воднымъ растворомъ таннина въ значительномъ количествѣ, при чемъ образуется бурокрасная жидкость, не дающая съ крахмаломъ реакціи на іодъ, который, по всей вѣроятности, находится въ химическомъ соединеніи съ таннином.

Испытаніе. Фармакопея требуетъ, чтобы:

1) порошокъ имѣлъ желтый цвѣтъ. Цвѣтъ таннина мѣняется въ томъ отношеніи, что препаратъ выходитъ тѣмъ бѣлѣе, чѣмъ болѣе его просушиваютъ (при чемъ, по всей вѣроятности, образуются упомянутыя уже соединенія, менѣе богатыя водою, чѣмъ самъ таннинъ), и чѣмъ болѣе онъ измельченъ; но бѣлые сорта за то не принадлежатъ къ легко растворимымъ при обыкновенной температурѣ.

2) Растворъ 1 g. таннина въ 5 g. воды долженъ оставаться прозрачнымъ по прибавленіи къ нему 5 cem. 95%-спирта. Муть или осадокъ указываютъ на присутствіе декстрина. Если въ теченіе 1 часа жидкость осталась прозрачною, то прибавляютъ еще 5 cem. эѳира; жидкость и теперь дожна оставаться прозрачною, муть служила бы доказательствомъ присутствія сахара. Успѣшность реакціи зависитъ отъ точнаго соблюденія указанной пропорціи спирта и эѳира.

3) При сожиганіи 1 g. таннина не должно получаться вѣсомаго остатка (т. е. превышающаго части миллиграмма). Таннинъ, приготовленный посредствомъ извлеченія эѳиромъ, и на самомъ дѣлѣ не даетъ почти никакого остатка, препаратъ же, полученный извлеченіемъ одно-

водою, оставляетъ обыкновенно 0,5% золы, состоящей изъ кальціевыхъ солей. Умышленныя подмѣси минеральнаго свойства, разумѣется, при этомъ также станутъ замѣтнымя.

Сохраненіе. Такъ какъ таннинъ отъ дѣйствія свѣта медленно темнѣетъ, то его сохраняютъ въ сосудахъ, не пропускающихъ свѣта. Въ штанглазы слѣдуетъ помѣстить только тщательно просушенный препаратъ и предварительно штанглазы просушить, въ противномъ же случаѣ послѣдніе со временемъ принимаютъ запачканный, не очень изящный видъ. Въ аптекѣ держится иногда въ запасѣ 33⅓%- растворъ; не слѣдуетъ его приготовлять въ большомъ количествѣ, слѣдуетъ уничтожить растворъ, когда онъ начинаетъ плѣсневѣть и не держать его въ стклянкахъ съ притертыми пробками, такъ какъ послѣднія имъ очень легко склеиваются.

Дѣйствіе и примѣненіе. Таннинъ даетъ съ бѣлками, клеемъ, слизью, кровью твердыя, нерастворимыя въ водѣ соединенія и владѣетъ антисептическими свойствами, хотя въ не очень значительной степени. Онъ убиваетъ только нѣжные микроорганизмы (холерные бациллы), а споры сибирской язвы переносятъ безъ вреда даже 5% растворъ и плѣсень избираетъ излюбленнымъ мѣстомъ своего пребыванія танниновый растворъ. Свертываетъ кровь и дѣйствуетъ вяжуще на слизистую оболочку; послѣднею онъ всасывается въ видѣ таннино- или галлокислыхъ щелочей. Въ мочѣ таннинъ выдѣляется въ видѣ галловой кислоты, дающей съ хлорнымъ желѣзомъ черное окрашиваніе.—В н у т р ь употребляется при поносахъ, кровотеченіяхъ изъ кишечнаго канала и почекъ, при холерѣ и при растяженіи желудка отъ 0,05 до 0,5 g въ порошкахъ или микстурахъ, бо̀льшія дозы сильно растраиваютъ пищевареніе. Н а р у ж н о для полосканій, ингалацій въ 2% растворѣ, смазыванія десенъ при ртутномъ лѣченіи и вообще при хроническомъ воспаленіи десенъ, промыванія носа, хроническаго пузыря, влагалища, также при трипперѣ. Въ формѣ мазей (отъ 2—10%) при экземахъ, въ формѣ высокихъ клистировъ (1—2%) при азіатской холерѣ и хроническомъ катаррѣ толстыхъ кишекъ. Таннинъ н е л ь з я прописывать вмѣстѣ съ органическими веществами (особенно основаніями), солями. При прописываніи его съ желѣзными, свинцовыми или другими металлическими солями желаютъ разложеніе, продуктъ котораго (напр. Plumb. tannic.) назначенъ для опредѣленной цѣли.

Таннинъ служитъ хорошимъ противоядіемъ при отравленіяхъ алкалоидами, металлами и рвотнымъ камнемъ, съ которыми онъ даетъ трудно растворимыя соединенія и этимъ задерживаетъ ихъ всасываніе.

В ъ т е х н и к ѣ таннинъ находитъ разностороннее примѣненіе, напр., въ красильномъ дѣлѣ для анимализаціи растительныхъ волоконъ, для приготовленія чернилъ, въ пивоваренномъ производствѣ для освѣтленія.

Д л я о п р е д ѣ л е н і я д у б и л ь н о й к и с л о т ы, и дубильныхъ веществъ вообще, пока еще не имѣется совершенно б е з у п р е ч н а г о с п о с о б а. Въ практикѣ пользуются, по взаимному соглашенію, почти исключительно способомъ L o e w e n t h a l—v o n S o h r o e d e r ' a.

Упомянутый способъ основывается на опредѣленіи возстановительной силы изслѣдуемой жидкости, содержащей дубильную кислоту, по отношенію къ марганцовокаліевой соли, а именно, д о и п о с л ѣ обработки кожанымъ порошкомъ. Разница между двумя опредѣленіями выражаетъ возстановительную силу дубильной кислоты. Окончаніемъ окисленія считается тотъ моментъ, въ которомъ совершается окисленіе относительно большаго количества раствора индиго марганцовокаліевою солью. При этомъ предполагается, что одновременно съ окисленіемъ раствора индиго и все количество присутствующей дубильной кислоты превратилось въ желаемую степень окисленія.

Для производства способа Л е в е н т а л ь - Ш р е д е р а требуется:

1) Р а с т в о р ъ м а р г а н ц о в о к а л і е в о й с о л и. 10 g. чистѣйшей марганцовокаліевой соли растворяютъ въ перегнанной водѣ до 6 литровъ.
2) Р а с т в о р ъ и н д и г о. 30 g. твердой, сухой индигосѣрнонатріевой соли помѣщаютъ въ 3 литрахъ разведенной сѣрной кислоты (1 : 5 объемовъ), къ ней прибавляютъ 3 литра перегнанной воды и фильтруютъ послѣ растворенія. При каждой титраціи разбавляютъ 20 ccm. раствора индиго ¾ литрами воды; такая смѣсь возстановляетъ около 10,7 ccm. раствора марганцовокаліевой соли.

3) Кожаный порошокъ. Онъ долженъ быть бѣлый, мелко пушистый и холодная вода не должна изъ него извлекать вещества, возстановляющія растворъ марганцовокаліевой соли. На это производится предварительное испытаніе.

4) Чистѣйшій таннинъ.

Установленіе титра. Растворяютъ 2 g. сухаго таннина до 1 литра и опредѣляютъ количество раствора марганцовокаліевой соли, потребное для окисленія 10 ccm. раствора индиго въ $^3/_4$ литрахъ воды; возстановляющая сила послѣдняго раствора въ послѣдствіи вычисляется.

Затѣмъ опредѣляютъ потребное растворомъ таннина количество марганцовокаліевой соли, послѣ обработки перваго кожанымъ порошкомъ. (50 ccm. раствора таннина настаиваются при частомъ взбалтываніи въ теченіе 18—20 часовъ въ стклянкѣ съ притертою пробкою съ 3 g. кожанаго порошка, предварительно намоченнаго водою и сильно выжатаго. Наконецъ фильтруютъ и титруютъ снова 10 ccm.

Если количество раствора марганцовокаліевой соли, израсходованное кожанымъ фильтратомъ, не превышаетъ 10% всего количества израсходованнаго марганцоваго раствора, то таннинъ можно считать довольно чистымъ для установленія титра. Въ такомъ случаѣ опредѣляютъ, просушиваніемъ при 100°, количество воды и вычисляютъ титръ изъ сухаго остатка таннина; найденное такимъ образомъ число даетъ при умноженіи на 1,05 настоящій[1]) титръ.

Опредѣляемый растворъ дубильнаго вещества долженъ содержать столько дубильной кислоты, чтобы 10 ccm. не требовало не менѣе и не болѣе чѣмъ 4—10 ccm. раствора марганцовокаліевой соли.

Въ фарфоровую чашку теперь помѣщаютъ 10 ccm. раствора испытуемаго дубильнаго вещества, прибавляютъ 730 ccm перегнанной воды и 20 ccm. раствора индиго и прибавляютъ изъ бюретки съ стекляннымъ краномъ столько раствора марганцовокаліевой соли, при этомъ сильно помѣшивая[2]), пока въ жидкости, къ концу операціи зеленоватой, не появится желтозолотистый цвѣтъ. (Общее количество потребнаго раствора марганцовокаліевой соли).

Затѣмъ дигерируютъ въ продолженіе 18—20 часовъ растворъ испытуемаго дубильнаго вещества съ 3 g. кожанаго порошка, какъ выше указано и титруютъ опять 10 ccm. фильтрованнаго раствора, послѣ разбавленія 730 ccm. воды и прибавленія 20 ccm. раствора индиго, до появленія желтозолотистаго окрашиванія.

Примѣръ. При установленіи титра было найдено:

1 ccm. раствора марганцовокаліевой соли = 0,00169 g. дубильной кислоты.
20 ccm. раствора индиго. ..... = 21,40 ccm. $K Mn O_4$
3 g. кожанаго порошка обезцвѣчиваютъ. . = 0,3 ccm. $K Mn O_4$

Опытъ. Общее количество израсходованнаго $K Mn O_4$
до обработки съ кожанымъ порошкомъ..... 33,3 ccm.
Израсходовано ..... $K Mn O_4$
послѣ обработки съ кожанымъ порошкомъ ..... 24,5 ccm.

остаются .. . 8,8
изъ этого вычисляютъ за 3 g. кожанаго порошка . . . 0,3

остаются на 10 ccm. дубильнаго раствора ..... 8,5 ccm.

$8,5 \times 0,00169$ g. дубильной кислоты = 0,014365 g. дубильной кислоты. Слѣдовательно содержатъ 100 g. дубильнаго раствора = 0,14365 g. дубильной кислоты.

Въ слѣдующемъ приводимъ составъ нѣкоторыхъ болѣе важныхъ дубильныхъ кислотъ и дубильныхъ веществъ, а также и нѣкоторыхъ соединеній, стоящихъ близко къ орѣшкодубильной кислотѣ.

Дубокоркодубильная кислота $C_{19} H_{16} O_{10}$ отличается отъ орѣшкодубильной кислоты и не даетъ при кипяченіи съ разведенною сѣрною кислотою галловую кислоту, а даетъ соединеніе, содержащее менѣе воды, чѣмъ названная кислота (Böttinger).

Дубодреводубильная кислота $= C_{15} H_{16} O_{11} + 2 H_2 O$.

---

[1]) Повышеніе цифры до 1,05 требуется въ виду того, что употребляемый здѣсь таннинъ никогда не бываетъ абсолютно чистымъ.

[2]) Прибавленіе производится или вкапываніемъ или прибавленіемъ по одному ccm., и производится точно такимъ же образомъ, какъ это дѣлалось при установленіи титра.

Хинодубильная кислота = $C_{14}H_8O_9 + 2H_2O$. При окисленіи ея получается красящее вещество (Chinaroth).

Гемлокодубильная кислота = $C_{20}H_{18}O_{10}$, въ корѣ Tsuga canadensis (L.) Carr., по всей вѣроятности гомологъ дубокоркодубильной кислоты (Böttinger)

Кофедубильная кислота $C_{13}H_{18}O_8$, въ одномъ настоѣ кофейныхъ бобовъ и листьевъ, а также въ листьяхъ Ilex paraguayensis Lamb, (Hlasiwetz).

Морындубильная кислота $C_{18}H_8O_{10}$ (?) ($C_{13}H_{10}O_6 + H_2O$?), въ желтомъ деревѣ, Maclura tinctoria Don.

Хмѣледубильная кислота $C_{25}H_{24}O_{13}$ (?) даетъ при кипяченіи съ разведенною кислотою красящее вещество (Hopfenroth), $C_{19}H_{14}O_8$ (?).

Галловая кислота $C_6H_2(OH_3)COOH$ не осаждаетъ раствора клея, бѣлка и алкалоидныхъ солей, переходитъ при нагрѣваніи съ крѣпкою сѣрною кислотою до 140° въ руфигалловую кислоту.

Руфигалловая кислота $C_{14}H_8O_8 + 2H_2O$ представляетъ собою производное антрацена.

Мелангалловая кислота $C_6H_4O_2$, получается при нагрѣваніи дубильной кислоты.

Эллаговая кислота $C_{14}H_8O_9 + H_2O$, находится въ небольшомъ количествѣ въ корѣ гранатоваго корня, въ завязномъ корнѣ (Tormentilla erecta), въ чернильныхъ орѣшкахъ и представляетъ главную составную часть безоарднаго камня (Lapis bezoardicus). Она образуется вслѣдствіе окислительнаго дѣйствія кислорода воздуха въ растворахъ таннина или галловой кислоты:

$$\underset{\text{дубильная кислота}}{C_{14}H_{10}O_9} + O = H_2O + \underset{\text{эллаговая кислота.}}{C_{14}H_8O_9}$$

Таннокисловая кислота $C_7H_6O_6$, происходитъ въ щелочныхъ растворахъ дубильной кислоты вслѣдствіе окисленія на воздухѣ при обыкновенной температурѣ:

$$\underset{\text{дубильная кислота}}{C_{14}H_{10}O_9} + H_2O + 2O = \underset{\text{таннокисловая кислота.}}{2[C_7H_6O_6]}$$

Танномелановая кислота (оксихинонъ?) $C_6H_4O_3$, получается при нагрѣваніи щелочныхъ металловъ въ присутствіи воздуха.

$$\underset{\text{дубильная кислота}}{C_{14}H_{10}O_9} + 2O = H_2O + 2CO_2 + \underset{\text{танномелановая кислота.}}{2[C_6H_4O_3]}$$

---

40. Acidum tartaricum.

Sal essentiale Tartari. Винная или виннокаменная кислота. Weinsäure. Weinsteinsäure. Dioxybernsteinsäure. Acide tartrique. Tartaric acid.

Исторія Уже въ серединѣ истекшаго столѣтія Duhamel, Marggraf и Rouelle младшій предполагали въ винномъ камнѣ присутствіе особой кислоты, въ соединеніи съ основаніями, но выдѣленіе винной кислоты изъ виннаго камня удалось только Scheele въ 1769 году, послѣ чего Retzius ее приготовилъ въ чистомъ видѣ (1770). Способъ, которымъ пользовался Scheele, въ своихъ основныхъ чертахъ подробно описанной Klaproth'омъ, еще въ наше время примѣняется для добыванія винной кислоты на фабрикахъ. Въ 1840 г. Biot установилъ, что винная кислота вращаетъ плоскость поляризаціи вправо, между тѣмъ, какъ Pasteur нашелъ, что виноградная кислота оптически недѣятельна и можетъ быть расщеплена на право — и лѣвовращающія винныя кислоты, посредствомъ образованія различныхъ, подходящихъ для этой цѣли солей. Послѣднія наблюденія значительно способствовали выясненію интереснаго явленія изомеріи вообще и винной кислоты въ частности.

Мѣстонахожденіе въ природѣ. Винная кислота имѣетъ въ природѣ обширное распространеніе, она встрѣчается частью въ свободномъ видѣ, частью въ соединеніи съ основаніями (съ кальціемъ, каліемъ), преимущественно въ виноградныхъ ягодахъ (плодахъ Vitis vinifera L.), въ ягодахъ Vitis silvestris L. въ фруктахъ тамаринда (Tamarindus Indica L.) и въ незрѣлыхъ ягодахъ рябины (Sorbus aucuparia L.), между тѣмъ какъ зрѣлыя ягоды рябины содержатъ яблочную кислоту. Въ менѣе значительномъ количествѣ винная кислота находится въ ягодахъ черной шелковицы (Morus nigra L.), въ картофелѣ, въ клубняхъ Helianthus tuberosus L., въ корняхъ Rubia tinctorum L., въ листьяхъ Chelidonium majus L., въ огурцахъ, въ морскомъ лукѣ, въ Cetraria islandica L.; въ довольно значительномъ количествѣ въ Lycopodium complanatum L., Rumex acetosa L., Taraxacum officinale Wigg., Triticum repens L. и во многихъ кислыхъ плодахъ.

Образованіе винной кислоты при химическихъ процессахъ доказано Liebig'омъ въ возгоняющейся массѣ при приготовленіи калія, рядомъ съ кроконокислымъ и щавелекислымъ каліемъ, а также и въ продуктахъ окисленія, при обработкѣ молочнаго сахара горячею азотною кислотою. Heintz и Carlet ее получили при окисленіи сахарной кислоты посредствомъ азотной кислоты. Schindler нашелъ въ лимонномъ сокѣ, лежащемъ нѣсколько лѣтъ, что бо́льшая часть лимонной кислоты была превращена въ винную кислоту. Liebig, Dessaignes, Hornemann и др. наблюдали образованіе обыкновенной (правовращающей) винной кислоты рядомъ съ виноградною кислотою при окисленіи крахмала, тростниковаго сахара, молочнаго сахара, декстрина, сорбина, глюкозы и пр. др.

Приготовленіе. Винная кислота производится на спеціальныхъ заводахъ; исходнымъ матеріаломъ служитъ такъ наз. полуочищенный винный камень (кислая виннокаліевая соль) и, кромѣ послѣдняго, получаемая при добываніи кислоты виннокальціевая соль, которая описывается въ дальнѣйшемъ изложеніи. Также употребляютъ какъ матеріалъ для полученія винной кислоты, винные дрожжи и разные остатки при изготовленіи вина.

Процессъ производства распадается на нѣсколько отдѣловъ: 1) приготовленіе виннокальціевой соли, 2) разложеніе послѣдней и 3) очистку и кристаллизованіе полученной кислоты.

Винный камень помѣщаютъ въ большіе чаны, выложенные свинцомъ и снабженные деревянною мѣшалкою, также покрытою свинцомъ, прибавляютъ на 1 часть матеріала 10 частей воды и впускаютъ въ смѣсь водяные пары, чтобы растворить винный камень и держать смѣсь въ горячемъ состояніи. Мѣшалка приводится въ движеніе и къ кипящей жидкости мало-по-малу прибавляютъ чистый мѣлъ (углекальціевую соль) до тѣхъ поръ, пока не прекратится выдѣленіе углекислоты и пока жидкость еще имѣетъ кислую реакцію, т. е. окрашиваетъ синюю лакмусовую бумагу въ красный цвѣтъ. 19 ч. виннаго камня требуютъ около 5 ч. мѣла. Происходящая при этомъ реакція состоитъ въ образованіи виннокаліевой, виннокальціевой солей и воды, при одновременномъ выдѣленіи углекислоты.

$$\left(<\begin{matrix}CH.OH.COOH\\CH.OH.COOK\end{matrix}\right)_2 + CaCO_3 = <\begin{matrix}CH.OH.COOK\\CH.OH.COOK\end{matrix} + \begin{matrix}CH.OH.COO\\CH.OH.COO\end{matrix}>Ca + H_2O + CO_2$$

кислая виннокаліевая соль (винный камень) — углекальціевая соль — средняя виннокаліевая соль — виннокальціевая соль.

Насыщеніе виннаго камня мѣломъ не доводится до полной нейтрализаціи, чтобы не способствовать разложенію находящихся въ винномъ камнѣ соединеній магнія

желѣза и глинозема, которыя въ такомъ случаѣ выдѣлились бы вмѣстѣ съ виннокальціевою солью, въ видѣ гидроксидей (желѣза и аллюминія), или какъ винная соль (магній). Въ присутствіи свободной винной кислоты онѣ остаются въ растворѣ.

При обработкѣ мѣломъ осаждается въ видѣ нерастворимой виннокальціевой соли половина находящейся въ винномъ камнѣ винной кислоты, вторая половина остается въ растворѣ, какъ виннокаліевая соль. Такъ какъ послѣдняя не разлагается отъ углекальціевой соли, то ее превращаютъ въ виннокальціевую соль посредствомъ хлористаго кальція или, еще лучше, посредствомъ сѣрнокальціевой соли (гипса) которая получается въ производствѣ какъ побочный продуктъ. При этомъ прибавляютъ къ кипящей жидкости, въ которой находится еще полученный ранѣе осадокъ, до тѣхъ поръ сѣрнокальціевую соль, распущенную въ водѣ, или растворъ хлористаго кальція, пока изъ остывшей и фильтрованной пробы жидкости болѣе не выдѣлится винный камень (двувиннокаліевая соль) при подкисленіи уксусною кислотою. Разложеніе виннокаліевой соли посредствомъ гипса происходитъ довольно медленно и совершается только при точкѣ кипѣнія смѣси, между тѣмъ какъ при употребленіи хлористаго кальція превращеніе совершается значительно легко. На приблизительно 10 ч. мѣла считаютъ 17 ч. гипса. Находящаяся въ чанѣ смѣсь состоитъ изъ выдѣлившейся виннокальціевой соли и изъ раствора или сѣрнокаліевой соли или хлористаго калія, смотря по тому, была ли взята для разложенія сѣрнокальціевая соль или хлористый кальцій.

$$\begin{matrix} CH\,.\,OH\,.\,COOK \\ | \\ CH\,.\,OH\,.\,COOK \end{matrix} + Ca\,SO_4 = \begin{matrix} CH\,.\,OH\,.\,COO \\ | \\ CH\,.\,OH\,.\,COO \end{matrix}\!\!>\!Ca + K_2\,SO_4$$

средняя виннокаліевая соль — сѣрнокальціевая соль — виннокальціевая соль — средняя сѣрнокаліевая соль.

Растворъ каліевой соли выпаривается до кристаллизаціи, виннокальціевая соль промывается и освобождается помощью фильтрпресса отъ промывной воды; послѣдняя же употребляется при дальнѣйшей обработкѣ виннаго камня вмѣсто чистой воды.

Для разложенія виннокальціевой соли пользуются тѣми же или подобными чанами, которые употреблялись уже для обработки виннаго камня, прибавляютъ къ сырой еще соли разведенную сѣрную кислоту въ небольшомъ избыткѣ, такъ какъ при недостаткѣ сѣрной кислоты можетъ раствориться двувиннокальціевая соль, затрудняющая впослѣдствіи значительно кристаллизацію. Разумѣется, что и не умѣстенъ слишкомъ большой избытокъ названной кислоты, потому что черезъ нее при сгущеніи раствора винной кислоты произошло бы разложеніе послѣдней. Прибавленіе разведенной сѣрной кислоты къ горячей смѣси виннокальціевой соли контролируется такимъ образомъ, что пробу смѣшиваютъ со спиртомъ, послѣ остыванія отфильтровываютъ отъ выдѣлившагося гипса, разбавляютъ водою и прибавляютъ хлористый барій. Должна получиться слабая, но отчетливая реакція на сѣрную кислоту. При обработкѣ виннокальціевой соли сѣрною кислотою образуются свободная винная кислота и сѣрнокальціевая соль:

$$<\begin{matrix} CH\,.\,OH\,.\,COO \\ CH\,.\,OH\,.\,COO \end{matrix}\!\!>\!Ca + H_2\,SO_4 = Ca\,SO_4 + <\begin{matrix} CH\,.\,OH\,.\,COOH \\ CH\,.\,OH\,.\,COOH \end{matrix}$$

виннокальціевая соль — сѣрная кислота — сѣрнокальціевая соль — винная кислота.

Смѣсь гипса съ растворомъ винной кислоты помѣщаютъ на колаторки, подобныя тѣмъ, употребляемымъ при полученіи лимонной кислоты (см. стр. 84), или пользуются послѣ промыванія также фильтрпрессами. Промывная вода, какъ содержащая винную кислоту, употребляется для промыванія слѣдующихъ осадковъ гипса, при чемъ она постепенно обогащается винной кислотою, но не растворяетъ гипса. Винная кислота выпаривается въ свинцовыхъ сосудахъ, помѣщается въ высокіе цилиндрическіе аппараты, чтобы дать осаждаться гипсу, и наконецъ въ кристаллизаціонные сосуды. Получаемый въ видѣ побочнаго продукта гипсъ употребляется, какъ уже было сообщено, для разложенія нейтральной виннокаліевой соли. Не совсѣмъ безцвѣтная винная кислота обезцвѣчивается черезъ настаиваніе ея воднаго раствора съ животнымъ углемъ, промытымъ соляною кислотою. Послѣдній при томъ же обладаетъ свойствомъ воспринимать присутствующую сѣрнокальціевую соль.—Собравные кристаллы частью имѣютъ молочнобѣлый видъ, частью они бываютъ просвѣчивающими и прозрачными. Молочнобѣлые кристаллы состоятъ изъ виноградной кислоты, прозрачные изъ правовращающей винной кислоты (см. химію). Отдѣляются они другъ отъ друга отбираніемъ.

Назначенная для медицинскаго употребленія винная кислота должна быть перекристаллизована въ фарфоровыхъ сосудахъ.

Химія. Винная кислота имѣетъ эмпирическую формулу $C_4H_6O_6$, ея частичный вѣсъ=150. Формула строенія представляется въ слѣдующемъ видѣ:

$$\begin{array}{l} CH(OH) - COOH \\ | \\ CH(OH) - COOH \end{array}$$

въ которой винная кислота является какъ симметрическая диоксиянтарная кислота:

$$\begin{array}{l} CH_2 - COOH \\ | \\ CH_2 - COOH \end{array} \qquad \begin{array}{l} CH(OH)\,COOH \\ | \\ CH(OH)\,COOH \end{array}$$

янтарная кислота — диоксиянтарная кислота (винная кислота),

Вѣрность приведенной формулы строенія подтверждается слѣдующими синтезами:

1) При нагрѣваніи дибромоянтарной кислоты съ сырымъ гидратомъ окиси серебра [1]) получается смѣсь виноградной кислоты съ оптически недѣятельною винною кислотою

$$\begin{array}{l} CH + \boxed{\begin{matrix} Ag \\ Br \end{matrix}} OH \\ | \qquad\quad - COOH \\ CH + \boxed{\begin{matrix} Br \\ Ag \end{matrix}} OH \qquad - COOH \end{array} = 2\,AgBr + \begin{array}{l} CH(OH).COOH \\ | \\ CH(OH).COOH \end{array}$$

винная кислота.

2. При дѣйствіи синильной кислоты на алдегидъ щавелевой кислоты = гліоксалъ, получается нитрилъ, который при нагрѣваніи съ соляною кислотою можетъ быть превращенъ въ смѣсь оптически недѣятельной винной кислоты и виноградной кислоты.

$$\begin{array}{l} C{=}H \\ \quad O \end{array} \quad \begin{array}{l} H \\ CN \end{array} \quad + \quad \begin{array}{l} C{=}H \\ \quad O \end{array} \quad \begin{array}{l} CN \\ H \end{array} \quad = \quad \begin{array}{l} C{=}OH \\ \quad N \\ \quad H \end{array} \quad \begin{array}{l} H \\ C{=}CN \\ \quad OH \end{array} \quad + 4H_2O = 2NH_3 + \begin{array}{l} CH(OH)\,COOH \\ | \\ CH(OH)\,COOH \end{array}$$

гліоксалъ — синильная кислота — нитрилъ винной кислоты — винная кислота.

Далѣе служитъ доказательствомъ вѣрности выше приведенной формулы строенія то обстоятельство, что обыкновенная винная кислота можетъ быть возстановляема въ янтарную кислоту, при дѣйствіи на нее іодистоводородной кислоты.

Заслуживаетъ вниманія то обстоятельство, что извѣстны не менѣе, чѣмъ четыре различныя винныя кислоты, владѣющія всѣ одинаковыми химическими свойствами, но различныя между собою нѣкоторыми физическими особенностями. Согласно существующимъ теперь воззрѣніямъ въ химіи мы должны предполагать, что всѣ эти кислоты имѣютъ одно и тоже химическое строеніе [1]), но что онѣ изомерны въ физическомъ отношеніи, при чемъ остается неразрѣшеннымъ, основывается ли изомерія на различномъ распредѣленіи отдѣльныхъ атомныхъ группъ въ пространствѣ, или существуетъ ли въ нѣкоторыхъ случаяхъ полимерія.

Различаются:

1) правая винная кислота r^0 3) виноградная кислота 0^0.
2) лѣвая винная кислота l^0 4) недѣятельная винная кислота 0^0.

1) Обыкновенная или правая винная кислота, или диоксиянтарная кислота. $C_4H_6O_6 = \begin{array}{l} CH.(OH).COOH \\ | \\ CH.(OH).COOH, \end{array}$ представляетъ оффициальную винную кислоту, происхожденіе и приготовленіе которой уже описано. Ея свойства, служащія для отличія отъ другихъ видоизмѣненій см. ниже. При сплавленіи она превращается въ метавинную кислоту $C_4H_6O_6$, при нагрѣваніи

[1]) Въ сырой окиси серебра $Ag_2O + H_2O$ нужно предполагать существованіе водной окиси серебра Ag. OH. — $Ag_2O + H_2O = 2\,Ag\,OH$.

до 180° — въ растворимый ангидридъ винной кислоты (тартрелову кислоту) $C_4H_4O_5$.

2) Лѣвая винная кислота (антивинная кислота) При приготовленіи изъ виноградной кислоты ея натріево-амміачной соли, получается смѣсь двухъ различныхъ видовъ кристалловъ, представляющихъ зеркальное изображеніе одного другого. Гемиэдрическія площадки одного вида находятся на правой сторонѣ кристалла, другого вида—на лѣвой. Обѣ формы кристалловъ легко отдѣляются одна отъ другой отбираніемъ.

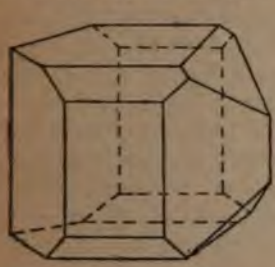


Рис. 44. Правая винная кислота.

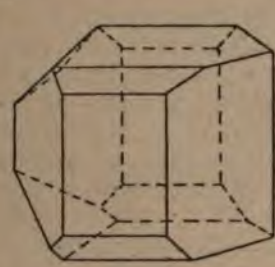


Рис. 45. Лѣвая винная кислота.

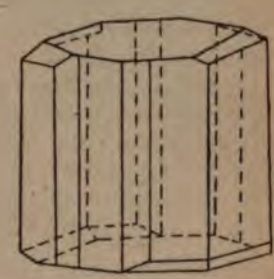


Рис. 46. Виноградная кислота.

При выдѣленіи свободной кислоты изъ тѣхъ кристалловъ выше упомянутой соли, гемиэдрическія площадки которыхъ находятся на лѣво, получается лѣвая, при разложеніи правыхъ кристалловъ — правая винная кислота. Лѣвая винная кислота во всѣхъ своихъ химическихъ свойствахъ тожественно съ правою. Она даетъ тѣ же реакціи, она сама, равно какъ и ея соли, обладаетъ тою же способностью растворимости, какъ и правая винная кислота. Но ея водный растворъ вращаетъ плоскость поляризаціи на столько влѣво, на сколько растворъ правой винной кислоты такой же концентраціи ее вращаетъ вправо.

Разница между двумя кислотами наблюдается только въ соляхъ, которыя обѣ кислоты образуютъ съ оптически дѣятельными основаніями. Такъ напр. цинхониновая соль правой винной кислоты $C_{19}H_{22}N_2O + C_4H_6O_6 + 4H_2O$ въ безводномъ спиртѣ легко растворяется, между тѣмъ какъ цинхониновая соль лѣвой винной кислоты $C_{19}H_{22}N_2O + C_4H_6O_6 + H_2O$ растворяется только въ 340 ч. безводнаго спирта. (Pasteur).

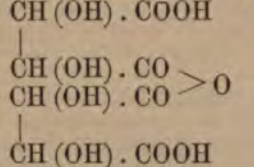
3) Виноградная кислота $C_4H_6O_6 + H_2O$, иногда встрѣчается въ виноградномъ сокѣ и получается часто какъ побочный продуктъ на фабрикахъ, гдѣ приготовляется винная кислота (см. приготовленіе). Правая винная кислота превращается въ виноградную кислоту уже при нагрѣваніи съ водою, также съ соляною кислотою, особенно въ присутствіи глинозема. При окисленіи слизевой кислоты, левулозы и инулина получается исключительно виноградная кислота, а не винная; она также получается при нагрѣваніи до 170° право- и лѣво- виннокислаго цинхонина. Вообще, виноградная кислота часто является какъ продуктъ перемѣщенія винной кислоты.

Отъ двухъ описанныхъ выше винныхъ кислотъ виноградная кислота отличается содержаніемъ кристаллизаціонной воды, триклиномерною формою своихъ кристалловъ, оптическую недѣятельность, меньшую растворимость въ водѣ (1 : 5,8).— Виноградная кислота осаждается гипсовою водою, виноградно-кальціевая соль не растворяется въ уксусной кислотѣ, но растворяется въ соляной и изъ послѣдняго раствора тотчасъ-же осаждается амміакомъ (отличіе отъ винной кислоты). При кристаллизованіи виноградно-амміачно-натріевой соли происходитъ расщепленіе въ правую и лѣвую винную соли. Если помѣщаютъ въ пресыщенный растворъ упомянутой соли кристаллъ лѣвой или правой винной кислоты, то выкристаллизовывается соль, соотвѣтствующая взятому кристаллу. Съ другой стороны, имѣется возможность, приготовлять виноградную кислоту синтетическимъ способомъ. При смѣшеніи крѣпкихъ растворовъ правой и лѣвой винныхъ кислотъ, обѣ кислоты, нагрѣваясь, очень скоро превращаются въ виноградную кислоту, выдѣляющуюся въ видѣ кристалловъ вслѣдствіе своей болѣе трудной растворимости. Слѣдовательно, виноградную кислоту нужно принять, какъ соединеніе равныхъ частицъ правой и лѣвой винныхъ кислотъ и ея формулу выражать, вѣрнѣе всего, слѣдующимъ образомъ: $C_8H_{12}O_{12}$ или $rC_4H_6O_6 + lC_4H_6O_6$. Соли виноградной кислоты обозначаются названіемъ Racemata.

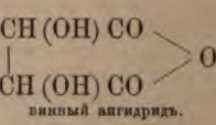
4) Недѣятельная винная кислота, мезовинная кислота $C_4H_6O_6 + H_2O$, образуется рядомъ съ виноградною кислотою при нагрѣваніи винноцинхониновой соли до 170°. Легче она получается при нагрѣваніи до 165°, въ продолженіе двухъ дней, винной кислоты или виноградной кислоты съ $^1/_{10}$ ч. воды. Кислая каліевая соль названной кислоты очень легко растворяется. Недѣятельная винная кислота кристаллизуется въ ректангулярныхъ табличкахъ, растворяется въ 0,8 ч. воды, плавится при 140°, въ остальномъ отличается отъ виноградной кислоты тѣмъ, что ея амміачнонатріевая соль не расщепляется въ правую и лѣвую винныя соли.

Свойства. Оффицинальная, обыкновенная или правая винная кислота представляется въ видѣ безцвѣтныхъ, просвѣчивающихъ, моноклиномѣрныхъ столбиковъ или сцѣпленныхъ между собою кристаллическихъ массъ, которыя на воздухѣ не измѣняются, такъ какъ кислота не содержитъ воды. При накаливаніи винная кислота буретъ и разлагается, распространяя запахъ жженаго сахара (карамеля) и образуя уголь, который наконецъ сгараетъ безъ остатка. Винная кислота растворяется въ 0,8 ч. воды, въ 2,5 ч. спирта, не растворяется въ эѳирѣ. Растворъ 5 g. винной кислоты въ 100 ccm. воды вращаетъ при 15° С. плоскость поляризаціи свѣта направо: $[\rho]D = 15{,}06 - 0{,}131$.

При нагрѣваніи до 170° винная кислота плавится и превращается, не измѣняясь при этомъ въ своемъ химическомъ составѣ, въ изомерную метавинную кислоту, аморфную, гигроскопичную массу, похожую на камедь, которая въ свою очередь плавится при 120° и при нагрѣваніи въ водномъ растворѣ снова превращается въ обыкновенную правую винную кислоту. Если нагрѣваютъ винную кислоту немного выше 180°, то она выдѣляетъ воду и переходитъ въ ангидридныя соединенія, а именно — сперва въ некристаллизующуюся двувинную кислоту $C_8H_{10}O_{11}$ (= тартриловую кислоту), а затѣмъ — въ винный ангидридъ $C_4H_4O_5$ (= тартреловую кислоту).



двувинная кислота

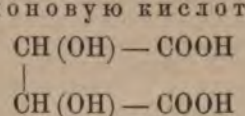


винный ангидридъ.

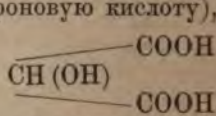
При дальнѣйшемъ нагрѣваніи, выше 180° (возгонкѣ), происходитъ существенное разложеніе винной кислоты, которая при этомъ буретъ и распространяетъ запахъ жженаго сахара. Изъ получаемыхъ здѣсь летучихъ продуктовъ наибольшее значеніе имѣютъ пировинная кислота $C_3H_8O_4$ и пировиноградная кислота $C_3H_4O_3$.

Крѣпкая сѣрная кислота на холодѣ медленно растворяетъ винную кислоту, ее почти не измѣняя, но при нагрѣваніи до 50° происходитъ почернѣніе, т. е. обугливаніе винной кислоты, при чемъ выдѣляются окись углерода, углекислота и сѣрнистая кислота. (Отличіе отъ лимонной кислоты, см. послѣднюю).

При осторожномъ окисленіи винная кислота превращается въ оксималоновую кислоту (т. е. тартроновую кислоту), вслѣдствіе



винная кислота

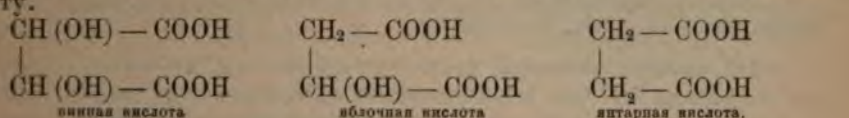


оксималоновая кислота.

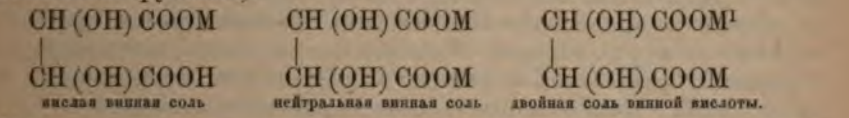
того, что одна половина ея частицы превращается въ карбоксиловую груп-

Посредствомъ крѣпкихъ окислителей винная кислота превращается въ муравьиную кислоту, углекислоту или щавелевую кислоту.

При возстановленіи посредствомъ іодистоводородной кислоты винная кислота сперва превращается въ яблочную, а затѣмъ въ янтарную кислоту.



Винная кислота представляетъ собою двухосновную кислоту и образуетъ, какъ таковая, два ряда солей, кислыя и нейтральныя. Кромѣ того она отличается тѣмъ замѣчательнымъ свойствомъ, что образуетъ цѣлый рядъ двойныхъ солей, причемъ H-атомы обѣихъ карбоксиловыхъ группъ замѣщаются атомами различныхъ металловъ (или атомными группами):



Изъ солей винной кислоты вкратцѣ приводимъ здѣсь слѣдующія.

Виннокаліевая соль, кислая, $C_4H_5O_6K$, Kalium bitartaricum, винный камень, трудно растворимая, см. № 361.

Виннокаліевая соль, средняя, $K_4H_4O_6K_2 + {}^1/_2H_2O$, легко растворимая, см. № 375.

Виннонатріевая соль, кислая, $C_4H_5O_6Na + H_2O$, Natrium bitartaricum, растворимая въ 10 ч. воды.

Виннонатріевая соль, средняя $C_4H_4O_6Na_2 + 2H_2O$. Natrium tartaricum, растворяется въ 3 ч. воды.

Винноамміачная соль, кислая $C_4H_5O_6(NH_4)$, двувиннoамміачная соль, растворяется въ 50 ч. холодной воды.—Виннoамміачная соль, средняя $C_4H_4O_6(NH_4)_2$, легко растворимая въ водѣ.

Виннокальціевая соль, кислая $(C_4H_5O_6)_2Ca$, получается растворенiемъ свѣжеосажденной, средней виннокальціевой соли въ горячемъ растворѣ винной кислоты. Ромбическіе кристаллы, растворимые въ 40 ч. воды.

Виннокальціевая соль, средняя, $C_4H_4O_6Ca + 4H_2O$, въ видѣ аморфнаго осадка, переходящаго скоро въ кристаллическое состояніе, получается при перемѣщеніи хлористаго кальція со средними виннокислыми солями щелочныхъ металловъ. Легко растворяется въ кислотахъ, а также въ хлористомъ аммоніи. На холодѣ растворяется въ ѣдкомъ кали или натрѣ и выдѣляется изъ такого раствора при кипяченіи, въ видѣ студенистой массы (отличительная реакція).

Винностронціевая соль, средняя $C_4H_4O_6Sr + 4H_2O$ и

Виннобаріевая соль, средняя $C_4H_4O_6Ba + H_2O$, получаются въ видѣ трудно растворимыхъ, кристаллическихъ осадковъ.

Винномагніевая соль, средняя $C_4H_4O_6Mg + 4H_2O$, бѣлая масса, растворимая въ 120 ч. воды.

Винноцинковая соль, средняя $C_4H_4O_6Zn + H_2O$, бѣлый, труднорастворимый, кристаллическій порошокъ.

Винножелѣзистая соль $C_4H_4O_6Fe + aq.$ зеленоватый порошокъ, и винножелѣзная соль $(C_4H_4O_6)_3Fe_2$, грязновато-желтый порошокъ, не отличаются особымъ постоянствомъ.

Винномѣдная соль, средняя $C_4H_4O_6Cu + 3H_2O$, синеватозеленый порошокъ, трудно растворимый въ водѣ.

Винносвинцовая соль, средняя $C_4H_4O_6Pb.$, бѣлый кристаллическій порошокъ, трудно растворимый въ водѣ.

Виннортутистая соль $(C_4H_4O_6).Hg_2$, виннортутная соль $C_4H_4O_6.Hg$, винносеребряная соль $C_4H_4O_6.Ag_2$, представляютъ собою бѣлые, кристаллическіе осадки, трудно растворимые въ водѣ.

Изъ двойныхъ солей имѣютъ болѣе выдающееся значеніе:

Виннокаліево-натріевая соль, $C_4H_4O_6KNa + 4H_2O$, см. Natrio-Kalium tartaricum № 429.

Виннокаліево-амміачная соль $C_4H_4O_6K(NH_4) + {}^1/_2H_2O$=Tartarus ammoniatus.

Винносурьмяно-каліевая соль $C_4H_4O_6K(SbO) + {}^1/_2H_2O$. Stibio-Kalium tartaricum, рвотный камень, см. № 663.

Не лишено значенія также отношеніе винной кислоты къ металламъ. Она возстановляетъ въ теплотѣ соли золота, серебра [1]) и платины и препятствуетъ осажденію нѣкоторыхъ окисей металловъ щелочами и сѣрнистыми щелочами, какъ надо предполагать, вслѣдствіе образованія растворимыхъ двойныхъ солей.

Такъ препятствуетъ винная кислота осажденію окиси сюрьмы изъ ея солей посредствомъ щелочей, т. е. она растворяетъ снова образующійся осадокъ окиси сюрьмы.—Она препятствуетъ выдѣленію гидрокиси и окиси мѣди изъ мѣдныхъ солей посредствомъ ѣдкихъ щелочей, на холодѣ и при нагрѣваніи, на чемъ и основывается приготовленіе фелингова раствора. Равнымъ же образомъ она не допускаетъ образованія осадка солей окиси и закиси желѣза посредствомъ ѣдкаго натра, ѣдкаго кали и амміака, даже сѣрнистаго амміака.

Эѳиры винной кислоты образуются при нагрѣваніи винной кислоты со спиртами, иногда уже при сохраненіи соотвѣтствующихъ спиртныхъ растворовъ; но названные эѳиры до сихъ поръ еще не нашли себѣ примѣненія на практикѣ.

Реакція винной кислоты. Водный растворъ (1 : 3) винной кислоты даетъ съ растворомъ уксуснокаліевой соли бѣлый, кристаллическій осадокъ двувиннокаліевой соли (винный камень), растворимый въ щелочахъ, углещелочныхъ солях, амміакѣ, свободныхъ минеральныхъ кислотахъ, но не растворимый въ уксусной кислотѣ и въ спиртѣ. Вслѣдствіе того изъ слабыхъ растворовъ винный камень выдѣляется только по прибавленіи спирта:

$$\begin{matrix}CH.OH.COOH\\CH.OH.COOH\end{matrix} + CH_3.COOK = \begin{matrix}CH.OH.COOH\\CH.OH.COOK\end{matrix} + CH_3.COOH$$

винная кислота — уксуснокаліевая соль — винный камень — уксусная кислота.

По прибавленіи известковой воды въ избыткѣ къ раствору винной кислоты или хлористаго кальція къ раствору средней виннокислой соли (при чемъ на 0,1 g. винной кислоты требуются 31—33 ccm. известковой воды) получается уже на холодѣ бѣлый, клочковатый осадокъ, принимающій скоро кристаллическій видъ и состоящій изъ виннокальціевой соли $\begin{matrix}CH.OH.COO\\CH.OH.COO\end{matrix}>Ca$. Этотъ осадокъ растворяется въ винной кислотѣ, въ хлористомъ аммоніи (отличіе отъ виноградной кислоты) и въ ѣдкомъ натрѣ. При кипяченіи раствора въ ѣдкомъ натрѣ выдѣляется виннокальціевая соль въ видѣ студенистой массы, которая при охлажденіи снова растворяется. Для удачнаго вызыванія реакціи является необходимымъ, чтобы ѣдкій натръ былъ совершенно свободенъ отъ углекислоты, что достигается предварительнымъ кипяченіемъ его съ ѣдкою известью. Осажденіе виннокальціевой соли замедляется при присутствіи амміачныхъ солей и значительно затрудняется присутствіемъ молочной кислоты. Гипсовый растворъ не производитъ осадка въ водномъ растворѣ винной кислоты (отличіе отъ виноградной кислоты), см. химію.

Испытаніе. Фармакопея ограничиваетъ испытаніе винной кислоты на опредѣленіе отсутствія сѣрной кислоты, кальція, виноградной кислоты, металловъ, щавелевой кислоты и огнепостоянныхъ неорганическихъ веществъ.

---

[1]) На этой реакціи основывается серебреніе стекла посредствомъ азотносеребряной соли и солей винной кислоты.

1) Сѣрная кислота, оставшаяся послѣ приготовленія винной кислоты, служитъ причиною, что кристаллы винной кислоты, равно какъ и приготовленный изъ нихъ порошокъ, сырѣютъ на воздухѣ. Для испытанія на сѣрную кислоту растворяютъ 1 g. кислоты въ 10 ccm. воды и прибавляютъ къ раствору нѣсколько (4—5) капель раствора азотнобаріевой соли. Происходящая при томъ бѣлая муть или бѣлый осадокъ, не исчезающіе по прибавленіи нѣсколько капель соляной кислоты, состоятъ изъ сѣрнобаріевой соли, что и свидѣтельствуетъ о присутствіи сѣрной кислоты.

2) Кальцій можетъ присутствовать въ видѣ сѣрнокислой или винокислой соли. Въ первомъ случаѣ получилась бы реакція уже послѣ прибавленія азотнобаріевой соли. Чтобы опредѣлить присутствіе кальція, также пользуются 10%-растворомъ винной кислоты, прибавляя къ 10 ccm. послѣдняго 4—5 капель раствора щавелевоамміачной соли. Въ присутствіи кальціевыхъ солей выдѣляется трудно растворимая въ винной кислотѣ щавелевокальціевая соль въ видѣ бѣлой мути или бѣлаго осадка.— Реакція дѣлается гораздо болѣе чувствительною, если передъ прибавленіемъ щавелевоамміачной соли растворъ винной кислоты смѣшиваютъ почти до насыщенія амміакомъ, такъ какъ въ свободной винной кислотѣ, какъ уже было сказано, щавелевокальціевая соль немного растворяется. — Винная кислота, содержащая болѣе чѣмъ слѣды щавелево- или сѣрнокальціевой соли, не даетъ также и со спиртомъ прозрачнаго раствора.

3) Виноградная и щавелевая кислоты опредѣляются въ насыщенномъ амміакомъ, до слабокислой реакціи, растворѣ (1 : 10) винной кислоты, прибавляя къ нему растворъ гипса. Щавелевая кислота, впрочемъ, только можетъ оказаться въ винной кислотѣ какъ случайная примѣсь. 10 g. 10%-раствора винной кислоты требуютъ для насыщенія 2,267 g. оффициальнаго ѣдкаго амміака. Если вмѣсто послѣдняго количества прибавляютъ къ 10 g. раствора (10%) винной кислоты 2,1 g. амміака и затѣмъ равный объемъ жидкости гипсовой воды, то получается, въ присутствіи виноградной или щавелевой кислоты, бѣлый осадокъ соотвѣтствующихъ кальціевыхъ солей. Надо замѣтить, что растворъ долженъ имѣть слабокислую реакцію, о чемъ убѣждаются, послѣ прибавленія амміака, посредствомъ синей лакмусовой бумажки, такъ какъ въ другомъ случаѣ можетъ происходить муть или осадокъ вслѣдствіе присутствующей или образовавшейся виннокальціевой соли—хотя и черезъ продолжительное время—въ виду того, что амміачныя соли осажденіе послѣдней замедляютъ, но не совсѣмъ устраняютъ.

Если винная кислота имѣется въ кристаллахъ, то виноградную кислоту можно отличить отъ первой тѣмъ, что кристаллы виноградной кислоты имѣютъ молочнобѣлый видъ, а кристаллы винной кислоты — прозрачный.

4) Изъ металловъ могутъ присутствовать свинецъ, желѣзо и мѣдь. Для испытанія на послѣдніе берутъ также 10%-растворъ винной кислоты, смѣшанный съ амміакомъ почти до нейтральной реакціи, какъ и для предыдущаго испытанія, затѣмъ прибавляютъ сѣроводородъ. Въ присутствіи свинца или мѣди происходитъ или бурое окрашиваніе при незначительныхъ слѣдахъ, или черный осадокъ сѣрнистаго металла при болѣе значительномъ количествѣ одного изъ выше упомянутыхъ

металловъ. Но желѣзо даетъ при данныхъ условіяхъ болѣе или менѣе интенсивную зеленую окраску (см. свойства). О присутствіи металлическаго свинца см. Acidum citricum стр. 89.—Къ тому же 10% раствору винной кислоты прибавляютъ нѣсколько капель раствора желтой кровяной соли. Появляющееся сейчасъ-же синее окрашиваніе свидѣтельствовало бы о присутствіи желѣза. И въ присутствіи свинца и мѣди получилась бы реакція, съ первымъ бѣлый, съ послѣднею — бурокрасный осадокъ, такъ что въ такомъ случаѣ испытаніе съ сѣроводородомъ сдѣлалось бы излишнею.

5) Огнепостоянный, неорганическій остатокъ можетъ состоять изъ кальція, алюминія, калія (происходящаго отъ неразложеннаго виннаго камня). Сожиганіе 0,5 g. винной кислоты (если имѣются кристаллы, то выбираютъ нѣсколько изъ послѣднихъ, растираютъ и берутъ пробу) производится или въ открытомъ платиновомъ тиглѣ или на платиновой пластинкѣ надъ открытымъ огнемъ. При этомъ кислота сперва плавится, бурѣетъ мало-по-малу, масса раздувается и обугливается. При дальнѣйшемъ нагрѣваніи уголь вполнѣ сгараетъ, не оставляя никакого остатка, между тѣмъ какъ въ присутствіи выше упомянутыхъ веществъ получается бѣлая или сѣрая зола, растворяющаяся въ кислотахъ съ шипѣніемъ и происходящая изъ виннаго камня или виннокальціевой соли. Сѣрнокальціевая соль остается таковою же, алюминій превращается въ Al_2O_3. Небольшой остатокъ всегда окажется на лицо, почему фармакопея и говоритъ о „невѣсомомъ остаткѣ“; при этомъ можно подразумѣвать обыкновенно количество, не превышающее 0,005 g.

Удѣльный вѣсъ растворовъ **винной кислоты** при $+15^0$ C. (Gerlach).

Удѣльный вѣсъ.	Проценты $C_4H_6O_6$.	Удѣльный вѣсъ.	Проценты $C_4H_6O_6$.	Удѣльный вѣсъ.	Проценты $C_4H_6O_6$.
1,0045	1	1,0969	20	1,2078	40
1,0090	2	1,1072	22	1,2198	42
1,0179	4	1,1175	24	1,1317	44
1,0273	6	1,1282	26	1,2441	46
1,0371	8	1,1393	28	1,2568	48
1,0469	10	1,1505	30	1,2696	50
1,0565	12	1,1615	32	1,2828	52
1,0661	14	1,1726	34	1,2961	(насы- 54
1,0761	16	1,1840	36	1,3093	щен- 56
1,0865	18	1,1959	38	1,3220	ный) 57,9

Порошкованіе кристалловъ винной кислоты. Отъ порошка винной кислоты требуютъ, чтобы онъ былъ мелокъ и совершенно бѣлъ. При толченіи въ металлической ступкѣ порошокъ загрязняется металломъ и получаетъ сѣрый цвѣтъ. Вслѣдствіе того порошкованіе производится въ каменной или фарфоровой ступкѣ, что опять бываетъ довольно затруднительно, такъ какъ кристаллы очень тверды. Гораздо легче дается порошкованіе, если кристаллы винной кислоты обливаютъ въ фарфоровой чашкѣ ½ ч. кипящей воды, растворъ выпариваютъ до суха, постоянно помѣшивая фарфоровымъ шпаделемъ и массу растираютъ въ ступкѣ въ мелкій порошокъ. Само собою разумѣется, что при этомъ порошокъ слѣдуетъ защищать отъ пыли.

Сохраненіе. Сохраняется винная кислота въ закрытыхъ сосудахъ въ прохладномъ мѣстѣ. Растворы винной кислоты долго не держатся, такъ какъ въ нихъ, равно какъ и въ растворахъ солей винной кислоты, очень скоро развиваются плѣсневые грибки.

Примѣненіе. Въ общемъ винная кислота употребляется такъ же, какъ и лимонная, но послѣдняя часто предпочитается вслѣдствіе своего менѣе остраго вкуса. Такъ какъ лимонная кислота въ смѣси съ двууглекатріевой солью легко сырѣетъ, то для приготовленія шипучихъ порошковъ берутъ винную кислоту.—Въ организмѣ щелочныя соли винной кислоты перегараютъ въ углекислыя соли и увеличиваютъ щелочность крови. Свободная кислота, введенная внутрь, усиливаетъ кислотность мочи и превращается въ ней частью въ виннокальціевую соль. Прописывается она по 0,1—0,45 g. въ слабомъ водномъ растворѣ съ сахаромъ.

Vidal рекомендуетъ винную кислоту при дифтеритѣ, для разрушенія пленки. Она превращаетъ послѣднюю въ студенистую массу и такимъ образомъ облегчаетъ отдѣленіе ея. Для этого употребляютъ растворъ 10 ч. винной кислоты въ 15 ч. глицерина и 25 ч. мятной воды. Послѣ 3 часоваго дѣйствія больное мѣсто очищается лимоннымъ сокомъ.

Дѣйствіе винной кислоты не отличается отъ дѣйствія лимонной, но вкусъ ея менѣе пріятенъ, за то она значительно дешевле послѣдней. Шипучіе порошки теперь приготовляютъ преимущественно изъ зернистой винной кислоты, Acid. tartaric. granulatum, которую можно имѣть за недорогую цѣну.

Техническое примѣненіе винная кислота находитъ въ красильномъ дѣлѣ, для вытравленія рисунковъ на красной бумажной матеріи.

---

41. Acidum trichloraceticum.

Трихлоруксусная кислота. Trichloressigsäure.

Исторія Трихлоруксусную кислоту Dumas получилъ въ 1839 г. при хлорированіи уксусной кислоты. Kolbe ее изучалъ подробнѣе и указалъ на ея происхожденіе изъ безводнаго хлорала и дымящейся азотной кислоты. Clermont сообщилъ въ 1871 и 1885 гг. двѣ прописи для приготовленія ея изъ хлоралгидрата.

Образованіе и приготовленіе. Трихлоруксусная кислота получается по нѣкоторымъ, не лишеннымъ интереса, способамъ, изъ которыхъ первый, изъ сообщенныхъ ниже, служилъ основаніемъ для развитія теоріи замѣщенія. Трихлоруксусная кислота образуется:

1) При дѣйствіи на крѣпкую уксусную кислоту хлорнаго газа при солнечномъ свѣтѣ (Dumas).

$$\underset{\text{уксусная кислота}}{CH_3COOH} + \underset{\text{хлоръ}}{3\,Cl_2} = \underset{\text{соляная кислота}}{3\,HCl} + \underset{\text{трихлоруксусная кислота.}}{CCl_3COOH}$$

2) Дѣйствіемъ хлора на перхлорэтиленъ въ присутствіи воды (Kolbe).

$$\underset{\text{перхлорэтиленъ}}{C_2Cl_4} + 2\,H_2O + \underset{\text{хлоръ}}{Cl_2} = 3\,HCl + \underset{\text{трихлоруксусная кислота.}}{CCl_3COOH}$$

3) Окисленіемъ безводнаго хлорала посредствомъ дымящейся азотной кислоты (Kolbe).

4) Дѣйствіемъ различныхъ окислителей (напр., дымящейся азотной кислоты, марганцовокаліевой соли, бертоллетовой соли) на хлоралгидратъ (Clermont, Seubert). Въ практическомъ отношеніи имѣетъ значеніе исключительно окисленіе хлоралгидрата посредствомъ дымящейся азотной кислоты.

Приготовленіе. Въ круглой колбѣ, емкости приблизительно 600 ссм., находящейся на проволочной сѣткѣ, нагрѣваютъ 200 g. хлоралгидрата до сплавленія, надъ небольшимъ пламенемъ. Къ сплавленной массѣ, которая, при осторожно произведенной манипуляціи не будетъ имѣть болѣе 59° С., прибавляютъ въ 4—5 порціяхъ, каждый разъ взбалтывая, 80 g. красной дымящейся азотной кислоты. При наблюденіи выше означенной температуры не можетъ произойти никакой опасной реакціи. Послѣ прибавленія всего количества азотной кислоты и тщательнаго смѣшиванія, посредствомъ взбалтыванія, содержимое колбы будетъ имѣть температуру около 50° С. Теперь нагрѣвають, иногда взбалтывая, надъ небольшимъ пламенемъ. При 68° С. начинается въ жидкости слабое выдѣленіе газовъ; какъ только послѣднее становится ясно замѣтнымъ, то пламя удаляютъ и оставляютъ колбу въ покоѣ, такъ какъ реакція теперь продолжается сама собою. Выдѣленіе газовыхъ пузырьковъ усиливается, мало-по-малу, и температура содержимаго колбочки поднимается до 90°. Колба наполняется темнобурыми парами, состоящими изъ окиси азота, и выходящими на воздухъ, почему и вся операція производится подъ хорошею тягою или на открытомъ воздухѣ. Минутъ черезъ 20 выдѣленіе газа начинаетъ ослабѣвать; когда оно дѣлается еле замѣтнымъ, колбу подогрѣваютъ осторожно надъ небольшимъ огнемъ, до тѣхъ поръ (около 30 — 40 минутъ), пока совершенно не прекратится выдѣленіе паровъ окиси азота.

Свѣтложелтую жидкость вливаютъ въ реторту съ тубулусомъ [1]) и длинною шейкою, или въ фракціонную колбочку съ длинною газоотводною трубочкою, прикрѣпляютъ термометръ, прибавляютъ, въ видѣ холодильника, длинную стеклянную трубку

Рис. 47.

(см. рис. 2 на стр. 3) и начинаютъ нагрѣваніе. Термометръ скоро показываетъ 123°. Между 123° и 193° перегоняется относительно небольшое количество смѣси изъ трихлоруксусной и азотной кислотъ. Какъ только термометръ показываетъ 193° охладительная трубка отнимается и содержимое колбы перегоняется въ сухую, чистую колбочку. Для охлажденія достаточно окружающаго воздуха, если газоотводная трубочка имѣетъ достаточную длину. Надо слѣдить за тѣмъ, чтобы трубочка не засорилась кристаллами; въ такомъ случаѣ послѣдніе сплавляются подогрѣваніемъ соотвѣтственнаго мѣста трубочки пламенемъ спиртовой лампочки. Между 193 и 196° перегоняется содержимое колбы до послѣдней капли, перегонъ состоитъ почти изъ чистой трихлоруксусной кислоты.

Собранную между 123 и 193° часть перегона помѣщаютъ обратно въ колбу, окисляютъ снова, какъ уже описано, 50 g. красной дымящейся азотной кислоты и продуктъ окисленія опять подвергаютъ дробной перегонкѣ. Переходящую при 193 до 196° часть соединяютъ съ препаратомъ, полученнымъ при первой операціи. — Если препаратъ содержитъ хлоралъ, на что слѣдуетъ испытать (см. ниже), то его еще разъ окисляютъ дымящеюся азотною кислотою и перегоняютъ, какъ указано. Получаются 50—60 % чистой трихлоруксусной кислоты, при обработкѣ болѣе значительнаго количества хлоралгидрата и употребленіи обратнаго холодильника при окисленіи, получается немного больше препарата.—Такъ какъ 1 унція трихлоруксусной кислоты

[1]) При употребленіи колбы съ длинною шейкою охладительный аппаратъ дѣлается излишнимъ.

у дрогистовъ продается за 50 копѣекъ, а 1 фунтъ хлоралгидрата стоитъ только 1 р. 50 к., то приготовленіе препарата въ фармацевтической лабораторіи можетъ быть произведена не безъ выгоды.

Химія. Трихлоруксусная кислота стоитъ очень близко къ уксусной кислотѣ и къ хлоралу. Ее можно объяснить, какъ это видно изъ способа образованія 1), какъ уксусную кислоту, въ которой три H- атома, находящіеся внѣ карбоксиловой группы, замѣщены хлоромъ,

$CH_3 - COOH$ — уксусная кислота; $CCl_3 - COOH$ — [трихлоруксусная кислота]

но съ другой стороны, ее можно также принять какъ кислоту, происходящую отъ, принадлежащаго къ альдегидамъ, хлорала:

$CCl_3 . CHO + O = CCl_3 . COOH$

хлоралъ — трихлоруксусная кислота.

Трихлоруксусная кислота принадлежитъ къ одноосновнымъ кислотамъ, какъ содержащая только одну карбоксиловую группу, ея соли имѣютъ формулу $CCl_3 COO M$, причемъ **M** представляетъ одноатомный металлъ. Соли, за исключеніемъ серебряной и ртутистой, легко растворяются, многія расплываются на воздухѣ.

$C_2 Cl_3 O_2 K + {}^1/_2 H_2 O$,
$C_2 Cl_2 O_2 Na + 3 H_2 O$,
$C_2 Cl_3 O_2 (NH_4$ или $Li) + 2 H_2 O$,
$(C_2 Cl_3 O_2)_2$ (Ba или Sr, Ca, Zn,Cu) $+ 6 H_2 O$,
$(C_2 Cl_3 O_2)_2$ (Mg или Ni) $+ 4 H_2O$,
$(C_2 Cl_3 O_2)_2 Pb + H_2 O$,
$C_2 Cl_3 O_2 Ag$,
$(C_2 Cl_3 O_2)_2$ (Hg или Hg_2).

Эеиры трихлоруксусной кислоты получаются при нагрѣваніи трихлоруксусной кислоты съ соотвѣтствующими спиртами, иногда при дѣйствіи газообразной соляной кислоты; этиловый эеиръ образуется уже при раствореніи кислоты въ этиловомъ спиртѣ. Но всѣ эти эеиры не имѣютъ практическаго значенія.

Изъ перемѣщеній и разложеній трихлоруксусной кислоты имѣютъ значеніе слѣдующія:

Возстановители, напр. натріевая амальгама, ее превращаютъ обратно въ уксусную кислоту:

$CCl_3 COOH + 3 H_2 = 3 HCl + CH_3 . COOH$

трихлоруксусная кислота — уксусная кислота.

При нагрѣваніи съ растворами углекислыхъ щелочей она расщепляется на хлороформъ и углекислоту (хлоралгидратъ въ такомъ случаѣ даетъ хлороформъ и муравьиную кислоту):

$\begin{matrix} CCl_3 \\ + H \end{matrix} \Big| \begin{matrix} CHO \\ OH \end{matrix} = CCl_3 H + HCO_2 H$

хлоралъ — хлороформъ — муравьиная кислота

$\begin{matrix} CCl_3 \\ + H \end{matrix} \Big| \begin{matrix} COOH \\ OH \end{matrix} = CCl_3 H + H_2 O + CO_2$

трихлоруксусная кислота — хлороформъ.

Такъ какъ здѣсь разложеніе происходитъ гораздо труднѣе, чѣмъ при хлоралгидратѣ, то трихлоруксусную кислоту слѣдуетъ нагрѣвать сильнѣе перваго, но даже при такихъ условіяхъ не замѣчается помутнѣнія жидкости и хлороформъ трудно узнается запахомъ.

При нагрѣваніи трихлоруксусной кислоты съ ѣдкими щелочами (KOH, Na OH), происходитъ первоначально расщепленіе на углекислоту и хлороформъ, при дальнѣйшемъ дѣйствіи ѣдкаго кали на хлороформъ образуется муравьиная кислота. (см. хлороформъ). И здѣсь разложеніе происходитъ труднѣе, чѣмъ при хлоралгидратѣ.

Свойства. Трихлоруксусная кислота образуетъ безцвѣтные, прозрачные, ромбоэдрическіе кристаллы, легко расплывающіеся на воздухѣ, слабораздражающаго запаха, сильно кислой реакціи и, даже въ сильно разведенномъ видѣ, очень кислаго вкуса. Кристаллы плавятся при 55° и кипятъ приблизительно при 195°, но точку плавленія очень трудно опредѣлить, такъ какъ при помѣщеніи кислоты въ плавильныя трубочки и во время нагрѣванія она сильно притягиваетъ влагу, вслѣдствіе чего, не смотря на всѣ предосторожности, точка плавленія опускается до 52° и ниже. Она легко растворяется въ водѣ и эеирѣ, также и въ

спиртѣ, но въ спиртѣ очень скоро образуется трихлоруксусный этиловый эѳиръ.

При нагрѣваніи съ растворомъ угленатріевой соли въ избыткѣ, трихлоруксусная кислота распадается на углекислоту и хлороформъ, см. выше. Подобное же разложеніе происходитъ по Seubert'y уже при нагрѣваніи воднаго раствора, вслѣдствіе чего очень затруднительно, выкристаллизовывать безъ чувствительной потери трихлоруксусную кислоту изъ воды.

Точныхъ реакцій для опредѣленія тождества трихлоруксусной кислоты пока не имѣется, если не считать образованія хлороформа при нагрѣваніи съ растворомъ угленатріевой соли, которую оно имѣетъ общую съ хлоралгидратомъ. Хотя кислота и окрашивается при нагрѣваніи съ нѣкоторыми фенолами, напр., съ резорциномъ, но эти окрашиванія не особенно характерны.

Отъ хлоралгидрата трихлоруксусная кислота отличается тѣмъ, что она гораздо труднѣе чѣмъ хлоралгидратъ разлагается угленатріевою солью или гидратомъ натрія. Далѣе, хлоралгидратъ, въ сѣрнокисломъ растворѣ, возстановляетъ при кипяченіи марганцовокаліевую соль (хотя и медленно), чего трихлоруксусная кислота не дѣлаетъ. Если прибавить къ слабоамміачному раствору азотносеребряной соли немного раствора хлоралгидрата, то при нагрѣваніи до 40—50° произойдетъ выдѣленіе бураго серебра (или образованіе зеркала), между тѣмъ какъ при употребленіи трихлоруксусной кислоты, при тѣхъ же условіяхъ, жидкость разлагается только черезъ нѣсколько минутъ.

Монохлоруксусная кислота, Acidum monochloraceticum $CH_2Cl\,COOH$. Безцвѣтные кристаллы, плавятся при 62° и кипятъ при 185—187°. Превращается подъ дѣйствіемъ каліевой или натріевой щелочи въ гликолевую кислоту (=оксиуксусную кислоту $CO_2OH\,.\,COOH$). Дихлоруксусная кислота $CHCl_2\,.\,COOH$, безцвѣтная жидкость, кипящая при 189—191° и застывающая ниже 0°.

Испытаніе. По фармакопеѣ испытаніе препарата простирается, за исключеніемъ опредѣленія физическихъ свойствъ и, не имѣющаго здѣсь особаго значенія, изслѣдованія точекъ плавленія и кипѣнія, на опредѣленіе отсутствія соляной кислоты: при смѣшеніи 10 ccm. воднаго раствора (1 : 10) 2 каплями $^1/_{10}$ нормальнаго раствора азотносеребряной соли, допускается лишь слабая муть. Слишкомъ замѣтное помутнѣніе указывало бы на присутствіе соляной кислоты, основанное на томъ, что препаратъ былъ приготовленъ небрежно или находится въ разложеніи. Очистка подобнаго препарата производится перегонкою.

Сохраненіе. Такъ какъ трихлоруксусная кислота очень гигроскопична, то она должна быть предохраняема отъ дѣйствія сырости. И такъ какъ обыкновенныя пробки ею скоро разрушаются, то употребляютъ для сохраненія банки съ притертыми пробками. Ради ея ѣдкихъ свойствъ трихлоруксусная кислота сохраняется съ предосторожностью (списокъ Б.). Отъ дѣйствія свѣта она не страдаетъ.

Дѣйствіе и примѣненіе. Трихлоруксусная кислота дѣйствуетъ, какъ сильное прижигающее на кожу, и употребляется въ 1% растворѣ для прижиганія при гипертрофіи среднихъ и нижнихъ раковинъ миндалевидныхъ железъ и при хроническомъ катаррѣ зѣва. По Liebreich'y она обладаетъ даже слабыми снотворными свойствами, что другіе, впрочемъ, отрицаютъ. Liebreich ее примѣнялъ внутрь также и для вызыванія кислой реакціи мочи. — Въ фармакопею трихлоруксусная кислота помѣщена, по всей вѣроятности, вслѣдствіе своей способности, служить какъ прижигающее. При занятіяхъ съ чистою кислотою или крѣпкимъ растворомъ слѣдуетъ быть осторожнымъ, такъ какъ она легко разрушаетъ кожу.

*42. Adeps Lanae.

Lanolinum. Ланолинъ. Шерстяной жиръ. Lanolin. Wollfett. Oesype. Wool fat.

Исторія. Древніе народы уважали шерстяной жиръ, какъ лѣкарственное и косметическое средство. Подъ названіемъ Oesypus, имъ было извѣстно жирное вещество, непріятнаго запаха, получаемое при кипяченіи овечьей шерсти. У Плинія, Геродота и Овидія находятся многочисленныя сообщенія, изъ которыхъ слѣдуетъ, что его употребляли для натиранія кожи, какъ смягчающее, а также и для лѣченія ранъ.

Объ употребленіи эзипа, какъ косметическаго средства, мы находимъ первыя сообщенія у Гомера, по которому препаратъ пользовался значительнымъ распространеніемъ. Еще очень долгое время послѣ Гомера можно слѣдить за примѣненіемъ эзипа, даже въ среднихъ вѣкахъ, по оставшимся намъ старымъ фармакопеямъ, въ которыхъ онъ помѣщается подъ названіемъ Oesypus, Oesypus praeparatus, Lana succida. Въ кельнской фармакопеѣ съ 1627 года находится, кромѣ названнаго средства, еще Ungt. resumptivum, приготовленная помощью эзипа. Въ 18 столѣтіи онъ исчезаетъ изъ утотребленія, чтобы въ новѣйшемъ времени появляться снова, хотя и въ значительно измѣненномъ видѣ.

Химія. Первыя химическія изслѣдованія шерстянаго жира принадлежатъ Vauquelin'у, по которому онъ состоитъ преимущественно изъ жирнаго вещества, съ примѣсью углеизвестковой, уксуснокаліевой солей и хлористаго калія. Впослѣдствіи занимался даннымъ вопросомъ Chevreuil, который доказалъ, что жиръ, который получается изъ шерсти извлеченіемъ эѳиромъ, сѣроуглеродомъ и пр., содержитъ двѣ составныя части, изъ которыхъ одна въ спиртѣ не растворяется, при кипяченіи съ водянымъ растворомъ ѣдкаго кали не омыливается и при 60° плавится. Онъ назвалъ это вещество стеарериномъ. Другая же составная часть растворяется въ спиртѣ, плавится при 15° и легко омыливается. Послѣднее вещество имъ было названо элайериномъ. Изъ омыливающейся части жира были выдѣлены стеариновая, олеиновая и др. кислоты. Hartmann доказалъ, что при омыливаніи не выдѣляется глицеринъ и что, слѣдовательно, шерстяной жиръ не есть настоящій жиръ, въ общеизвѣстномъ смыслѣ слова, а состоитъ изъ смѣси свободнаго холестерина съ различными холестериновыми эѳирами (т. е. соединеніями холестерина съ жирными кислотами). Послѣднее наблюденіе было подтверждено C. Schulze'мъ, который при обработкѣ кипящимъ спиртнымъ растворомъ ѣдкаго кали, въ растворимой въ спиртѣ части шерстянаго жира доказалъ присутствіе уксуснокислаго и маслянокислаго холестериновыхъ эѳировъ, между тѣмъ какъ растворимая въ спиртѣ часть (стеарерикъ Chevreuil'я) содержитъ, рядомъ съ холестериновыми эѳирами высшихъ членовъ ряда жирныхъ кислотъ—про которыя по изслѣдованіямъ Berthelot'а извѣстно, что онѣ въ кипящемъ спиртѣ не растворяются—такіе же эѳиры изомернаго съ холестериномъ спирта—изохолестерина. Напр.

$$\underset{\text{стеариновая кислота}}{C_{17}H_{33}COO}\boxed{H + OH}\underset{\text{холестеринъ}}{C_{26}H_{13}} = H_2O + \underset{\text{стеарино-холестериновый эѳиръ.}}{C_{26}H_{13}(C_{17}H_{33}CO_2)}$$

Холестеринъ $C_{26}H_{13}OH$, представляющій первичный спиртъ, кристаллизуется изъ спиртнаго раствора въ безцвѣтныхъ, блестящихъ пластинкахъ. Онъ не имѣетъ запаха и вкуса, плавится при 145° и застываетъ въ кристаллическомъ видѣ; въ водѣ не растворяется, въ холодномъ спиртѣ—очень трудно. Даетъ при взбалтываніи съ хлороформомъ и сѣрною кислотою красное окрашиваніе, послѣ отстаиванія нижній, кислотный слой флуоресцируетъ зеленымъ цвѣтомъ (см. свойства).

Изохолестеринъ въ водѣ не растворяется, изъ спиртнаго раствора выдѣляется въ хлопьяхъ или въ видѣ студенистой массы; насыщенный при кипяченіи спиртный растворъ застываетъ въ студень. Плавится при 137°. Смѣсь холестерина съ изохолестериномъ плавится при температурѣ, которая значительно ниже точки плавленія обоихъ веществъ въ отдѣльности. (Подобное же явленіе наблюдается при сплавленіи смѣси пальмитиновой съ стеариновою кислотою). Съ хлодоформомъ и сѣрною кислотою не даетъ реакціи, въ остальномъ не отличается отъ холестерина.

Мѣстонахожденіе. Liebreich, продолжительное время занимавшійся изслѣдованіемъ холестериновыхъ жировъ, дѣлалъ въ 1885 году въ этомъ направленіи цѣлый рядъ замѣчательныхъ открытій. Ему удалось доказать присутствіе холестериновыхъ жировъ во всѣхъ, изслѣдованныхъ имъ, кератиновыхъ образованіяхъ животнаго организма, какъ въ человѣческой кожѣ, волосахъ, птичьихъ клювахъ, перьяхъ, лошадиныхъ копытахъ и т. д., но преимущественно въ овечьей шерсти. При своихъ изслѣдованіяхъ Liebreich дѣлалъ наблюденіе, что холестериновые жиры образуются въ кератиновыхъ клѣткахъ и имѣютъ близкое отношеніе къ физіологическимъ функціямъ кератиноваго вещества, изъ чего и послѣдовало терапевтическое примѣненіе ланолина, затрудняющееся, однакожъ, вслѣдствіе того, что долго не удалось его получить въ чистомъ видѣ.

Простой шерстяной жиръ. Получаемая при мытьѣ грязной шерсти промывная вода содержитъ, кромѣ грязи и пыли, преимущественно каліевыя соли органическихъ кислотъ и шерстянаго жира; сверхъ того въ ней находятся вещества, которыя служили для промывки шерсти, въ большинствѣ случаевъ—мыло. Если къ этой водѣ прибавить кислоту, соляную или сѣрную, то выдѣляются изъ жирнокислаго калія, образующаго составную часть шерстянаго жира и жирнокислаго натрія (или калія) мыла свободныя жирныя кислоты; но вмѣстѣ съ ними и шерстяной жиръ, потому что только щелочныя соли жирныхъ кислотъ, а не свободныя жирныя кислоты, способны держать жиръ въ состояніи эмульсіи. Въ виду того, что шерстяной жиръ, находящійся въ выдѣлившейся массѣ, не принадлежитъ къ глицериновымъ жирамъ, а представляетъ собою смѣсь холестерина, эоирообразныхъ соединеній послѣдняго съ жирными кислотами и изохолестерина, и вслѣдствіе этого не образуетъ мыла, то для мыловаренія онъ не годится, равно какъ и находящіяся въ немъ свободныя жирныя кислоты не допускаютъ его употребленія какъ смазочнаго жира. Вслѣдствіе всего указаннаго поступаютъ такъ, что грязную шерсть сперва промываютъ теплою водою, которая изъ шерсти удаляетъ большую часть растворимыхъ каліевыхъ соединеній и шерстяной жиръ въ видѣ эмульсіи. Промывная вода, получаемая при послѣдующей теперь обработкѣ шерсти мыломъ, разлагается сѣрною или соляною кислотою и даетъ массу, состоящую, кромѣ небольшаго количества шерстянаго жира, преимущественно изъ жирныхъ кислотъ мыла и, вслѣдствіе того, подвергнутая извѣстной очисткѣ, идетъ для приготовленія мыла.

Если первую промывную воду смѣшиваютъ съ соляною или сѣрною кислотою, то выдѣляется шерстяной жиръ, который, впрочемъ, съ большимъ трудомъ можно освободить отъ примѣшанныхъ грязи и воды, такъ какъ онъ поглощаетъ болѣе 100% послѣдней, образуя маркую, мягкую массу. Затрудненіе при очисткѣ, а также и сомнительное достоинство такого жира, непригоднаго для мыловаренія, заставляли до сихъ поръ пользоваться промывною водою исключительно для полученія каліевыхъ солей. При выпариваніи до суха и каленіи остатка получили золу, которая при выщелачиваніи давала около 80% хорошаго поташа, между тѣмъ какъ изъ органической части получились газы, пригодные для освѣщенія и отопленія. Какое количество поташа можно было получить изъ названнаго жирнаго остатка, видно изъ слѣдующихъ цифръ. Изъ Россіи было вывезено въ одномъ 1886 году 2,143,000 пудовъ грязной немытой шерсти, которая могла бы дать около 8%, т. е. 91,440 пудовъ хорошаго поташа, по крайней мѣрѣ по 1 рублю за пудъ. Въ послѣднее время стали, особенно за-границею, обращать вниманіе на выдѣленіе жирныхъ веществъ изъ промывной воды и получаютъ, какъ уже отмѣчено, разложеніемъ названной воды соляною кислотою, грязное, непріятнаго вида и запаха, жирное вещество, которое подвергается дальнѣйшей очисткѣ, смотря по назначенію.

Приготовленіе ланолина. Подробнаго описанія полученія чистаго, аптечнаго ланолина въ литературѣ до сихъ поръ не имѣется, вслѣдствіе чего мы приготовленіе его можемъ описывать лишь въ общихъ чертахъ. Простой шерстяной жиръ, какъ онъ имѣется въ продажѣ, превращается помощью ѣдкихъ или углекислыхъ щелочей въ выше описанную эмульсію, очень похожую на молоко. Эту эмульсію обрабатываютъ въ центробѣжныхъ машинахъ и, равно какъ молоко при центрифугаціи раздѣляется на 2 слоя, т. е. на сливки и жидкое молоко, такъ изъ названной жирной эмульсіи получаются два слоя, изъ которыхъ нижній слой содержитъ жирныя кислоты въ видѣ раствора мыла, а верхній—холестериновыя соединенія.

Оба слоя отдѣляются одинъ отъ другого, холестериновый слой смѣшивается съ известковою водою или, еще лучше, съ растворомъ хлористаго кальція и нагрѣвается. При нагрѣваніи съ кальціемъ уничтожается эмульсіонное состояніе, вслѣдствіе образованія нерастворимаго кальціеваго мыла изъ жирныхъ кислотъ, и выдѣляется свободный шерстяной жиръ, содержащій незначительныя примѣси нерастворимаго

кальціеваго мыла и представляющій продуктъ, служащій матеріаломъ для дальнѣйшей обработки.

Неочищенный товаръ промывается холодною водою, посредствомъ смѣшиванія въ особо устроенныхъ аппаратахъ, пока стекающая вода не останется совершенно чистою, затѣмъ нагрѣвается. При нагрѣваніи выдѣляется большое количество примѣшанной воды и образуетъ нижній слой. Послѣ остыванія массы верхній слой, состоящій изъ простаго ланолина, имѣющаго желтый цвѣтъ, запахъ и содержащаго примѣси воды и нерастворимыхъ соединеній, собирается и поступаетъ иногда въ продажу для мыловаренныхъ заводовъ. Изъ этого простаго ланолина приготовляется чистый, совершенно свободный отъ запаха и почти бѣлый аптечный препаратъ.

Простой ланолинъ освобождается совершенно отъ воды, нагрѣвается съ небольшимъ количествомъ чистой ѣдкой извести, приготовленной изъ мрамора, и извлекается ацетономъ въ особо устроенномъ экстракціонномъ аппаратѣ, въ которомъ смѣсь простаго ланолина съ ацетономъ тщательно смѣшивается при точкѣ кипѣнія послѣдняго. Смѣси даютъ осаждаться, сливаютъ прозрачный растворъ ланолина съ мыльнаго осадка, содержащаго всѣ посторонніе примѣси, отгоняютъ ацетонъ и получаютъ такимъ образомъ чистый безводный ланолинъ. Примѣшивая къ нему 30% воды, въ особыхъ аппаратахъ, получается водный ланолинъ, представляющій обыкновенно продуктъ торговли.

Свойства. Ланолинъ (водный) имѣетъ видъ бѣловатой массы, имѣющей консистенцію мази и еле замѣтный слабый запахъ. Мокрую лакмусовую бумагу онъ не измѣняетъ, слѣдовательно имѣетъ нейтральную реакцію. При нагрѣваніи въ водяной банѣ онъ плавится при 40° и раздѣляется на 2 слоя, изъ которыхъ нижній состоитъ изъ воды и, плавающій надъ нимъ, другой слой — изъ безводнаго ланолина. При смѣшиваніи съ водою онъ легко поглощаетъ болѣе чѣмъ равный себѣ вѣсъ (105%) послѣдней, не теряя при этомъ своей консистенціи. Безводный ланолинъ, Lanolinum anhydricum въ водѣ не растворяется, трудно, и то только отчасти (см. химію), въ спиртѣ, но легко растворяется въ эѳирѣ, бензинѣ, ацетонѣ и хлороформѣ. Ланолинъ горитъ сильно коптящимъ пламенемъ и оставляетъ около 0,1% золы, не реагирующей на влажную лакмусовую бумагу. Съ воднымъ растворомъ ѣдкаго кали или натра онъ не образуетъ мыла, чѣмъ и отличается отъ настоящихъ жировъ. Омыливаніе ланолина, т. е. отдѣленіе холестерина отъ жирныхъ кислотъ, удается только при кипяченіи его съ спиртнымъ растворомъ ѣдкаго кали или при сплавленіи съ сухимъ ѣдкимъ кали. Этимъ и объясняется то свойство ланолина, отличающее его отъ настоящихъ жировъ, что онъ не горькнетъ; послѣдній процессъ, какъ извѣстно, находится въ близкой связи съ процессомъ омыливанія.

Изъ отличительныхъ реакцій ланолина, собственно холестерина, приводимъ здѣсь слѣдующія:

1) 0,1 g. ланолина, освобожденнаго предварительно отъ воды нагрѣваніемъ и просушиваніемъ при 100°, растворяютъ въ 5 ccm. хлороформа и помѣщаютъ осторожно, въ реактивной трубочкѣ, на такое же количество крѣпкой сѣрной кислоты, чтобы обѣ жидкости не смѣшивались. На мѣстѣ прикосновенія образуется бурокрасное кольцо. При смѣшиваніи обѣихъ жидкостей хлороформовый слой принимаетъ кровянокрасный цвѣтъ, переходящій въ пурпуровый, между тѣмъ какъ отдѣлившійся отъ хлороформа кислотный слой флуоресцируетъ зеленымъ цвѣтомъ. Если затѣмъ нѣсколько капель краснаго хлороформоваго раствора наливать въ чашку или не совсѣмъ сухую реактивную трубочку, то красный цвѣтъ скоро переходитъ въ синій, затѣмъ въ зеленый и, наконецъ, въ желтый. Крѣпкая азотная кислота производитъ ту же реакцію.

2) Если растворить около 0,1 g. ланолина въ 3—4 ccm. ангидрида уксусной кислоты (не въ безводной уксусной кислотѣ, Acid. acetic. glaciale) и прибавить къ этому раствору по каплямъ крѣпкую сѣрную кислоту, то получается розовое окрашиваніе, переходящее скоро въ зеленое и синее. Ни одинъ изъ глицериновыхъ жировъ не даетъ подобной реакціи (холестолевая реакція Liebermann'a).

3) Въ фарфоровой чашкѣ выпариваютъ смѣсь небольшаго количества ланолина съ очень небольшимъ количествомъ раствора хлорнаго желѣза, немного соляной кислоты и хлороформа, осторожно нагрѣвая, почти до суха, пока края смѣси не начнутъ окрашиваться въ фіолетовый цвѣтъ. Затѣмъ даютъ остыть, прибавляютъ еще немного хлороформа, выпариваютъ и нагрѣваютъ. Все содержимое чашки принимаетъ пурпуровый, затѣмъ синефіолетовый и, наконецъ, грязно-зеленый цвѣтъ.

Испытаніе. Фармакопея требуетъ опредѣленіе въ ланолинѣ присутствія не болѣе, чѣмъ дозволеннаго количества воды, отсутствія красящихъ примѣсей, неорганическихъ солей, амміачныхъ соединеній и опредѣленіе присутствія не болѣе, чѣмъ слѣдовъ свободныхъ жирныхъ кислотъ.

1) Ланолинъ не долженъ содержать болѣе 30% воды. При нагрѣваніи 10 g. ланолина, въ тарированной фарфоровой чашкѣ, въ водяной банѣ, до совершеннаго улетучиванія воды (т. е. до постояннаго вѣса), помѣшивая при этомъ стеклянною палочкою, остатокъ долженъ вѣсить не менѣе 7 g.

2) При нагрѣваніи въ водяной банѣ, въ фарфоровой чашкѣ, 10 g. ланолина съ 50 g. перегнанной воды долженъ выдѣлиться прозрачный слой безводнаго ланолина, въ видѣ свѣтложелтаго, а не бураго масла. Нечистый препаратъ при этомъ даетъ пѣнящуюся, непрозрачную, буроватую массу. Водный же слой, будучи отфильтрованъ и выпаренъ до суха, не долженъ давать болѣе 0,01 g. остатка, который можетъ состоять изъ неорганическихъ солей, глицерина и т. п. примѣсей.

3) При сжиганіи на платиновой пластинкѣ ланолина не должно получиться больше 0,1% золы, состоящей изъ неорганическихъ солей.

4) Къ раствору 2 g. ланолина въ бензолѣ, имѣющемъ нейтральную реакцію, прибавляютъ 5 капель раствора фенолфталеина; при этомъ не должно образоваться краснаго окрашиванія, что указывало бы на щелочную реакцію, свойственную не тщательно промытому препарату. — Отъ прибавленія же къ этой смѣси 0,2 ccm. нормальнаго раствора ѣдкаго кали, можетъ происходить красное окрашиваніе жидкости. Этимъ допускаются слѣды свободныхъ жирныхъ кислотъ, которые, впрочемъ, встрѣчаются почти въ каждомъ препаратѣ.

5) При нагрѣваніи въ колбочкѣ 2—3 g. ланолина съ 10 ccm. 30%-раствора ѣдкаго натра не должно выдѣляться амміачныхъ паровъ, отъ которыхъ синѣетъ мокрая красная лакмусовая бумага, если ее держать надъ колбочкою во время нагрѣванія.

Сохраненіе. Ланолинъ сохраняется въ прохладномъ мѣстѣ въ хорошо закупоренныхъ сосудахъ, такъ какъ иначе верхній слой принимаетъ красножелтый, невзрачный видъ, вслѣдствіе медленнаго испаренія воды.

Примѣненіе. Передъ другими составляющими для мазей ланолинъ имѣетъ значительныя преимущества; главнымъ образомъ, въ немъ не развиваются микроорганизмы, затѣмъ, онъ воспринимаетъ значительныя количества воды и водныхъ растворовъ солей, не разлагаясь. Въ виду вышесказаннаго онъ образуетъ превосходное составляющее для такъ наз. охладительныхъ мазей, дѣлаетъ возможнымъ примѣненіе въ мазяхъ большаго числа лѣкарственныхъ веществъ, которыми пользоваться въ подобномъ видѣ иначе не было бы возможности, какъ напр.: кислотъ, уксуснокислаго глинозема, перекиси водорода, сѣрнистой кислоты. Ланолинъ легко пристаетъ къ слизистой оболочкѣ. Отъ жировъ онъ отличается тѣмъ, что не горькнетъ и, вслѣдствіе этого, не раздражаетъ кожу, отъ парафиновой и глицериновой мазей— что онъ очень быстро всасывается въ кожу, и благодаря этому, особенно при накожныхъ болѣзняхъ (экзантемахъ, экземахъ, Psoriasis, Prurigo, Ichthyosis) и при сифилисѣ, находящееся въ немъ лѣкарственное начало легко проникаетъ въ самые глубокіе слои кожи. Кишкою ланолинъ не всасывается и, слѣдовательно, не обладаетъ питательными свойствами. На слизистыя оболочки онъ дѣйствуетъ, какъ успокаивающее, и вводится при трипперѣ въ уретру посредствомъ канулированныхъ зондовъ, натертыхъ ланолиновою мазью (Lanolin. c. Argent. nitric 1—2%). Слѣдуетъ замѣтить, что вышеуказанными преимуществами обладаетъ только чистый ланолинъ, что особенно важно при продолжительномъ лѣченіи ртутною мазью. Нечистый препаратъ, особенно содержащій свободныя кислоты, сильно раздражаетъ кожу.

Особенно рекомендуется ланолинъ для приготовленія различныхъ косметическихъ средствъ, при примѣненіи которыхъ кожа дѣлается гладкою и упругою, волосы болѣе эластичными и проч. Для косметическихъ цѣлей ланолинъ употребляется въ слѣдующихъ формахъ.

Ланолиновая помада: Lanolin. anhydric. 85. Ol. Cacao 25. Духи по желанію.

Ланолиновый кремъ, какъ смягчающее для кожи.

Ланолиновое молоко приготовляется изъ Lanolin. 10, Borax 1, Aq. Rosar. 100.

Ланолиновая эмульсія. Если послѣдняя прописана съ Gummi arabicum, то берутъ вмѣсто 4 ч. ланолина 3 ч. Lanolin. anhydric. и прибавляютъ 1,5 ч. Gummi arabicum.

Смѣсь равныхъ частей Lanolinum и Sapo kalinus служитъ составляющимъ для мазей съ Hydrarg. praecipit. alb. и др. подъ названіемъ Sapolanolin.

Lanolin. anhydric. 4 ч. Cera flav. 4 ч. и Oleum Olivarum 2 ч. даютъ отличное воспріемлющее для различныхъ средствъ отъ накожныхъ болѣзней.

Agnine, приготовленный въ Америкѣ, по своему наружному виду похожъ на американскій желтый вазелинъ, получается, по всей вѣроятности, при перегонкѣ шерстянаго жира вмѣстѣ съ перегрѣтыми парами. Онъ содержитъ значительное количество свободныхъ жирныхъ кислотъ (до 33%!), вслѣдствіе чего съ нимъ слѣдуетъ обращаться осторожно.

---

*43. Adeps suillus benzoatus.

Axungia suilla s. porcina benzoata. Adeps benzoatus. Свиной жиръ съ бензойною смолою. Benzoeschmalz.

Rp. Adipis suilli depurati partes quinquaginta 50
Resinae Benzoës pulveratae partem unam..... 1

Очищенный свиной жиръ и порошокъ бензойной смолы нагрѣваются въ водяной банѣ въ продолженіе 2-хъ часовъ, при по-

стоянномъ помѣшиваніи, послѣ чего жидкость процѣживается сквозь холстъ и помѣшивается до тѣхъ поръ, пока она не остынетъ.

Свиной жиръ съ бензойною смолою желтоватъ и пріятнаго бензойнаго запаха.

Сохраняется въ прохладномъ мѣстѣ.

Къ прописи фармакопеи нечего прибавить. Для полученія хорошаго бензойнаго жира, слѣдуетъ брать неиспортившееся, свободное отъ воды, сало и хорошую бензойную смолу. Чтобы смола не собралась на днѣ чашки въ видѣ комка, трудно поддающагося затѣмъ извлеченію теплымъ жиромъ, требуется безпрерывное помѣшиваніе. Нагрѣваніе не должно продолжаться, однакожъ, болѣе указанныхъ 2 часовъ.

E. Dieterich предлагаетъ слѣдующую пропорцію: 10 ч. бензойной смолы смѣшиваютъ съ 10 ч. сухой безводной сѣрнонатріевой соли, прибавляютъ къ 100 ч. растопленнаго жира и нагрѣваютъ въ продолженіе 1 часа въ водяной банѣ, постоянно помѣшивая. Послѣ этого смѣсь процѣживается и фильтруется въ паровой воронкѣ черезъ бумагу. Сѣрнонатріевая соль исполняетъ здѣсь двоякую задачу: во первыхъ, она привлекаетъ влагу изъ сала и, во вторыхъ, препятствуетъ сплавленію бензойной смолы въ комокъ.

Бензойный жиръ имѣетъ слабо желтоватый цвѣтъ и пріятный бензойный запахъ. Онъ представляетъ отличный constituens для мазей, такъ какъ, вслѣдствіе находящихся въ немъ составныхъ частей бензойной смолы, онъ долго сохраняется и не горькнетъ. По этому его можно употреблять для приготовленія помадъ и мазей, легко разлагающихся, такъ напр. приготовленное изъ него Ungt. Kalii jodati долго держится безъ примѣси Natrium hyposulfurosum. Къ сожалѣнію, наша фармакопея бензойный жиръ употребляетъ только для приготовленія Ungt. Hydrargyri.—Въ случаѣ, если не требуется пріятнаго запаха, а имѣетъ значеніе исключительно сохранимость препарата, можно пользоваться прописью германской фармакопеи, по которой распускаютъ въ 99 ч. свиного жира 1 ч. бензойной кислоты, при помощи нагрѣванія.

Бензойный жиръ отпускается только тогда, когда онъ прямо прописывается, и сохраняется, лучше всего, въ фарфоровыхъ банкахъ въ прохладномъ мѣстѣ.

44. Adeps suillus depuratus.

Axungia suilla s. porcina depurata s. lota s. curata. Очищенный свиной жиръ. Свиное сало. Schmalz. Schweineschmalz. Schweinefett. Axonge. Graisse de porc. Sain doux. Lard. Hagslard.

Происхожденіе. У свиньи (Sus Scrofa var. domestisus L.) имѣется жиръ двоякой консистенціи. Одинъ сортъ, (Speck, Lardum), находящійся въ подкожной жирной клѣтчаткѣ, имѣетъ мягкую консистенцію и содержитъ относительно много олеина. Другой—толстые слои въ брюшной внутренности (сальникъ, брюжейка), около реберъ и почекъ—гораздо тверже. Только послѣдній сортъ имѣетъ фармацевтическое при-

пеніе. Онъ состоитъ изъ кожевидной перепонки, заключающей чистый жиръ; перепонка передъ растапливаніемъ разрѣзывается.

Добываніе. Возможно свѣжій, почечный свиной жиръ, который *не долженъ быть соленымъ* и долженъ перерабатываться *въ возможно свѣжемъ состояніи*, очищается отъ мяса и перепонокъ, промывается тщательно холодною водою отъ крови, изрѣзывается и превращается въ кашицеобразную массу, толченіемъ въ ступкѣ (по указанію французской формакопеи) или, еще лучше, обработкою въ машинкѣ, употребляемой въ кухнѣ для измельченія мяса. Массу нагрѣваютъ въ паровой банѣ въ сосудахъ изъ олова, фарфора или эмальированнаго желѣза, пока жиръ не сдѣлается прозрачнымъ, процѣживаютъ сквозь холстъ и помѣшиваютъ, по временамъ, до тѣхъ поръ, пока онъ не приметъ густоватую консистенцію. Употребительный способъ растапливать жиръ, разрѣзанный только на кусочки, оказывается не выгоднымъ въ виду того, что въ такомъ случаѣ требуется значительно болѣе высокая температура, при чемъ жиръ легко можетъ принимать пригорѣлый запахъ. Гдѣ не имѣется подходящаго пароваго аппарата, и растапливаніе производится на открытомъ огнѣ, предварительно прибавляютъ къ жиру немного воды, что должно препятствовать черезмѣрно сильному нагрѣванію. Хотя этимъ и достигается желаемая цѣль, но все таки нельзя совѣтовать, пользоваться указаннымъ способомъ, такъ какъ содержащій воду жиръ легко портится. Кромѣ того и фармакопея требуетъ, чтобы жиръ былъ совершенно свободенъ отъ воды.—Остатокъ, получаемый при распущеніи жира, нагрѣвается еще разъ, теперь уже съ прибавленіемъ немного воды, надъ открытымъ огнемъ, жиръ выжимается при помощи подогрѣтаго пресса и можетъ быть употребляемъ, какъ второй сортъ, напр., для приготовленія Ungt. Pediculorum.

Выше уже было сказано, что *обязательно* слѣдуетъ употреблять возможно *свѣжее сало*; жиръ, который въ первобытномъ видѣ былъ сохраненъ только нѣсколько дней, принимаетъ зернистый видъ и раздѣляется легко на твердую и жидкую части. Также негоденъ жиръ, къ которому мясники, для предохраненія его отъ порчи, прибавили соль, совершенно удалить которую почти нѣтъ возможности.

Всякій жиръ, приготовленный даже самымъ тщательнымъ образомъ, содержитъ воду, которую, какъ способствующую порчѣ матеріала, слѣдуетъ удалить. По совѣту Hager'a оставляютъ процѣженный жиръ въ продолженіе сутокъ въ тепломъ мѣстѣ, приблизительно при 50° C., при чемъ вода собирается на днѣ, и жиръ осторожно сливается въ запасные сосуды. Или растопленный жиръ вливаютъ въ стклянки, закупориваютъ послѣднія и оставляютъ ихъ въ темномъ мѣстѣ, пробками внизъ. Когда вся вода собралась внизу въ горлышкѣ, то салу даютъ застыть въ томъ же положеніи и, открывая пробки, спускаютъ воду съ остывшаго, твердаго сала.

Указанный способъ заслуживаетъ вниманія уже потому, что очищенный такимъ образомъ жиръ можетъ сохраняться въ прохладномъ мѣстѣ неиспорченнымъ, въ теченіе нѣсколькихъ лѣтъ. Другіе способы, предложенные съ той же цѣлью, какъ нагрѣваніе жира выше 120° или настаиваніе расплавленнаго жира съ 10% безводной сѣрноватріевой соли и фильтрованіе, оказываются менѣе удобопримѣнимыми. Послѣдній способъ, однакожъ, не лишенъ значенія при обработкѣ различныхъ жировъ въ небольшомъ количествѣ.

Продажный товаръ. Во всякомъ случаѣ является обязанностью аптекаря, растапливать въ собственной лабораторіи потребное ему количество свинаго жира, назначеннаго для фармацевтическаго употребленія. Это желательно уже въ виду того, что продажный товаръ рѣдко соотвѣтствуетъ требуемой доброкачественности. — Продаваемый въ мясныхъ лавкахъ жиръ всегда содержитъ немного воды и примѣси поваренной соли, вслѣдствіе чего онъ утрачиваетъ свою главную задачу—служить какъ constituens для нѣжныхъ мазей. Приготовленный мясниками, для кухонныхъ цѣлей, жиръ имѣетъ, кромѣ того, слишкомъ мягкую консистенцію, потому что ими употребляется не только жиръ почечный и находящійся около реберъ, но вмѣстѣ съ послѣднимъ и выше упомянутый жиръ, находящійся подъ кожею (Speck). — Самую подходящую консистенцію для приготовленія мазей имѣетъ жиръ, полученный зимою или весною отъ молодыхъ свиней; жиръ, приготовленный лѣтомъ, всегда бываетъ мягокъ и, вслѣдствіе того, легко портится. Равнымъ же об-

разомъ имѣютъ вліяніе на доброкачественность жира порода, кормъ и состояніе здоровья свиней. Венгерская порода даетъ слишкомъ мягкій жиръ, очень легко портящійся. Жиръ шёлудистыхъ свиней также не долго держится, а жиръ свиней, кормленныхъ дубовыми желудями, имѣетъ желтоватый цвѣтъ.

Свойства. Свиной жиръ фармакопеи образуетъ совершенно бѣлую, жирную массу, безъ запаха, нѣжнаго, жирнаго вкуса. При лѣтней температурѣ жиръ имѣетъ консистенцію мягкой кашицы, зимою онъ гораздо тверже, даже зернистъ. При растираніи между пальцами жиръ расплывается. При 37—44° плавится, образуя прозрачную жидкость, застывающую при 26° С. Удѣльный вѣсъ жира находится около 0,934. (По Hager'y, свѣжій свиной жиръ имѣетъ уд. вѣсъ 0,931 до 0,932, старый — 0,940 до 0,942).

Въ чистомъ видѣ свиной жиръ не долженъ измѣнять цвѣта синей лакмусовой бумажки, смоченной водою. Въ водѣ онъ не растворяется, трудно растворяется въ спиртѣ, но очень легко, при нагрѣваніи, въ эѳирѣ, хлороформѣ, бензолѣ, петрольномъ бензинѣ, эѳирныхъ маслахъ и амильномъ спиртѣ, образуя прозрачныя жидкости.

По своему химическому составу свиной жиръ представляетъ смѣсь различныхъ нейтральныхъ глицериновыхъ эѳировъ жирныхъ кислотъ, а именно: олеиновой (триолеинъ), пальмитиновой (трипальмитинъ) и стеариновой (тристеаринъ) кислотъ, причемъ преобладаютъ твердые жиры. Изъ іоднаго числа свинаго жира (=59) Braconnot вычислилъ содержаніе жидкой олеиновой кислоты въ 38% и твердыхъ жировъ въ 62%, что, разумѣется, при очень различной консистенціи разныхъ сортовъ жира, не всегда можетъ соотвѣтствовать дѣйствительности. При омыливаніи свиной жиръ даетъ, соединяясь при томъ съ 4,7% воды = 8,8% глицерина и 95,9% жирныхъ кислотъ. По Allen и Thomson'y свиной жиръ содержитъ около 0,23% неомыливающагося вещества.

Какъ извѣстно, свиное сало, равно какъ и всѣ жиры, подвергается со временемъ химическому измѣненію, дѣлаясь при этомъ прогорклымъ и принимая кислую реакцію и непріятный запахъ. Это объясняется тѣмъ, что, по всей вѣроятности, жирныя кислоты отдѣляются отъ глицерина и подвергаются еще нѣкоторымъ измѣненіямъ (окисленію посредствомъ кислорода воздуха). Причины, вызывающія подобное явленіе, еще не совсѣмъ выяснены. Микробы при этомъ, по изслѣдованіямъ E. Ritsert'a, не участвуютъ, разложеніе происходитъ при одновременномъ дѣйствіи воздуха и свѣта; присутствіе воды способствуетъ этому въ высшей степени.

Сохраненіе. Уже сказано, что свиной жиръ очень легко портится въ присутствіи воды и подъ вліяніемъ свѣта и воздуха. Какъ получить жиръ, совершенно свободный отъ воды, было выше описано. Для храненія жира обязательно слѣдуетъ отказаться отъ употребленія сосудовъ изъ дерева или глины. Послѣдніе всасываютъ, несмотря на свою глазуру, сало, которое невозможно совершенно удалить и которое впослѣдствіи дѣйствуетъ на свѣжій жиръ, прямо какъ ферментъ. Самыми подходящими оказываются сосуды изъ хорошаго фарфора, или стеклянные, которые, разумѣется, сохраняются въ прохладномъ мѣстѣ защищенномъ отъ дѣйствія свѣта.

Примѣненіе. Свиной жиръ издавна служитъ основаніемъ мазей и помадъ и примѣняется также для приготовленія свинцоваго пластыря. Въ свѣжемъ видѣ онъ не раздражаетъ кожу, въ прогорькломъ состояніи свиной жиръ причиняетъ, особенно у людей съ нѣжною кожею (бѣлокурыхъ), довольно непріятныя явленія, которыя замѣчаются преимущественно при употребленіи Ungt. Hydrargyri cin. Опыты замѣнить свиной жиръ другими жироподобными продуктами нельзя до сихъ поръ считать совсѣмъ удавшимися.

Испытаніе. Въ описывающей части фармакопея опредѣляетъ совершенно бѣлый видъ сала, отсутствіе запаха и прозрачность и безцвѣтность въ растопленномъ видѣ, выражая въ послѣднемъ требованіе, что не должны присутствовать постороннія вещества, преимущественно вода. Критическая же часть статьи обращаетъ вниманіе на отсутствіе неомыливающихся веществъ и прогорьклости.

1) Значеніе имѣетъ, для опредѣленія доброкачественности испытуемаго сала, установленіе удѣльнаго вѣса. Въ небольшую стеклянную чашку наливаютъ $^1/_2$ cm. толстый слой 45%- спирта и помѣщаютъ нѣсколько капель растопленнаго жира на поверхность жидкости. Остывшіе капли сала, вмѣстѣ съ 45%- спиртомъ, вливаютъ въ стклянку съ широкимъ отверстіемъ (напр., въ большую ополдельдочную банку) и прибавляютъ осторожно воду, до тѣхъ поръ, пока жиръ не будетъ плавать по срединѣ жидкости, не показывая наклонности подниматься на верхъ или опускаться внизъ. Если къ салу пристали воздушные пузырьки, то жидкость взбалтываютъ разъ, или, еще лучше, помѣшиваютъ стеклянною палочкою. Затѣмъ опредѣляютъ температуру жидкости и ея удѣльный вѣсъ. Въ большинствѣ случаевъ, послѣдній будетъ равняться не болѣе 0,934. Если онъ ниже 0,930, то, по всей вѣроятности, въ жирѣ находятся примѣси парафиновыхъ веществъ. Если удѣльный вѣсъ выше 0,938, то можно заключить о присутствіи бычачьяго сала или растительныхъ жировъ. Парафины имѣютъ уд. вѣсъ 0,865 до 0,880. При опредѣленіи удѣльнаго вѣса обнаружилось бы, слѣдовательно, несомнѣнно ихъ присутствіе въ свиномъ жирѣ.

2) Если кипятить 2 ч. (10 g.) жира съ 3 ч. (15 g.) раствора ѣдкаго кали и 2 ч. (10 g.) спирта, пока смѣсь не сдѣлается прозрачною, т. е. не получилось полное омыливаніе жира, въ видѣ мягкаго мыла послѣ остыванія, то по прибавленіи 50 ч. (250 g.) теплой воды и 10 ч. (50 g.) спирта долженъ получиться прозрачный или слабо опализующійся растворъ.

Порошкообразный осадокъ указывалъ бы на неорганическія примѣси (поваренной соли), которыя, впрочемъ, уже дѣлались бы замѣтными при сплавленіи жира. Полученіе молочнообразной жидкости (предполагая, что омыленіе было произведено съ должною тщательностью) служило бы поводомъ заключить о присутствіи неомыливающихся веществъ (минеральныхъ маслъ). Слабая муть допускается вслѣдствіе присутствія въ нормальномъ свиномъ жирѣ неомыливающихся веществъ (см. выше).

3) Если 10 g. жира растворяютъ въ 10 ccm. хлороформа (причемъ долженъ получаться безцвѣтный, прозрачный растворъ) и прибавляютъ 10 ccm. 90%- спирта и 1 каплю раствора фенолфталеина, то, по прибавленіи 0,2 ccm. нормальнаго раствора ѣдкаго кали и послѣ сильнаго взбалтыванія, жидкость должна окрашиваться въ красный цвѣтъ.

Слѣдовательно, въ свиномъ жирѣ должно находиться менѣе свободныхъ жирныхъ кислотъ, чѣмъ нейтрализуются 0,2 ccm. нормальнаго раствора ѣдкаго кали. Чтобы получить безъ сомнѣнія вѣрный результатъ, слѣдуетъ предварительно убѣдиться въ нейтральной реакціи спирта и хлороформа, или, въ случаѣ надобности, вычислить количество израсходованнаго при „предварительномъ опытѣ“ раствора ѣдкаго кали.

4) 10 g. топленаго сала отвѣшиваютъ въ стклянку, прибавляютъ 10—12 ccm. воды и 3—4 ccm. 30%-уксусной кислоты, взбалтываютъ и, закрывая стклянку пробкою, даютъ остыть, пробкою внизъ. Съ остывшаго жира сливаютъ кислую жидкость и подвергаютъ испытанію. При выпариваніи не должно получаться остатка солей. Прибавленіемъ къ нему раствора желтой кровяной соли опредѣляется присутствіе мѣди (бурый осадокъ) свинца и цинка (бѣлая муть).

Въ послѣднее время часто замѣчались примѣси къ свиному салу постороннихъ жировъ, преимущественно органическаго происхожденія, такъ напр., легко застывающая часть масла сѣмянъ хлопчатника (Oleum Gossypii, Cotton-Oil).

Хорошимъ средствомъ для опредѣленія названной подмѣси, и вообще растительныхъ жировъ, служитъ такъ наз. реакція Bechi:

10 ccm. фильтрованнаго жира смѣшиваютъ съ 5 ccm. раствора Bechi [1]) и нагрѣваютъ въ водяной банѣ въ продолженіе $^1/_4$ часа, часто помѣшивая. Появляющееся красное, бурое или черное окрашиваніе указываетъ на присутствіе масла хлопчатника. Чистый свиной жиръ при этомъ не измѣняется.

Для опредѣленія присутствія постороннихъ жировъ (также и масла хлопчатника), кромѣ вышеуказанной пробы Bechi, является необходимымъ опредѣленіе числа омыливанія Köttstorfer'a и іоднаго числа Hübl'a. Такъ какъ при описаніи жировъ и маслъ часто придется пользоваться двумя указанными реакціями, то онѣ здѣсь описываются съ бо́льшею подробностью.

а) **Число омыливанія Köttstorfer'a.** Какъ извѣстно, всѣ жиры разлагаются подъ дѣйствіемъ ѣдкаго кали на глицеринъ и каліевую соль жирной кислоты.

$$\underset{\text{стеаринъ}}{C_3H_5(C_{18}H_{35}O_2)_3} + 3\,KOH = \underset{\text{глицеринъ}}{O_3H_5(OH)_3} + 3\,\underset{\text{стеариновокаліевая соль.}}{C_{18}H_{35}O.OK}$$

Такъ какъ при этомъ каждая частица жира требуетъ 3 частицы ѣдкаго кали, то для омыливанія опредѣленнаго количества жира требуется тѣмъ менѣе ѣдкаго кали, чѣмъ выше частичный вѣсъ жира. Напр.: 1 частица или 890 вѣсовыхъ частей стеарина требуютъ 168,3 ч. ѣдкаго кали, слѣдовательно, требуется для омыливанія 1000 mg. (1 g.) стеарина 189,1 mg. ѣдкаго кали (890 : 168,3 = 1000 : 189,1).—Триглицериды, составляющіе свиной жиръ, требуютъ слѣдующихъ чиселъ:

		частичный вѣсъ	потребность ѣдкаго кали въ mg.
стеаринъ	—	890	189,1
олеинъ	—	884	190,4
пальмитинъ	—	806	208,8

Количество ѣдкаго кали (KOH), выраженное въ миллиграммахъ и потребное для омыливанія 1 g. жира, называютъ числомъ Köttstorfer'a. Изъ него очень легко опредѣляется частичный вѣсъ даннаго жира или масла, напр., для стеарина:

$$189{,}1 : 168{,}3 = 1000 : x\,(x = 890).$$

Для опредѣленія числа Köttstorfer'a требуются двѣ возможно точно установленныя титрирныя жидкости, $^1/_2$ нормальная соляная кислота и $^1/_2$ нормальный спиртный растворъ ѣдкаго кали. Соляная кислота содержитъ, слѣдователь-

[1]) Растворъ Bechi состоитъ изъ: 1 g. азотносеребряной соли, 200 g. спирта, 40 g. эѳира и 0,1 g. азотной кислоты.

18,25 g. HCl въ литрѣ. Каліевый растворъ приготовляютъ растворѐніемъ около 29 g. ѣдкаго кали въ литрѣ крѣпчайшаго спирта. Отношеніе титра каліеваго раствора къ соляной кислотѣ должно быть извѣстно и опредѣляется при тѣхъ же условіяхъ, которыя имѣютъ мѣсто при настоящемъ анализѣ. Съ этой цѣлью кипятятъ осторожно 15 ccm. каліеваго раствора въ покрытомъ стаканчикѣ въ водяной банѣ въ продолженіе 15 минутъ и титруютъ, послѣ прибавленія фенолфталеина, соляной кислотою до исчезновенія краснаго окрашиванія. Изъ израсходованнаго количества соляной кислоты (крѣпость которой уже была опредѣлена) исчисляется крѣпость спиртнаго каліеваго раствора.

Для произведенія опыта отвѣшиваютъ на химическихъ вѣсахъ въ колбочку, емкости 200 ccm., 1 до 2 g. прозрачнаго, расплавленнаго, чистаго жира, прибавляютъ 25 ccm. спирта и 25 ccm. $^1/_2$- нормальнаго спиртнаго раствора ѣдкаго кали, колбочку закрываютъ каучуковою пробкою, въ которую вставлена, выполосканная предварительно спиртомъ, стеклянная трубочка, около 2 метровъ длины (какъ обратный холодильникъ) и нагрѣваютъ колбочку до кипѣнія, въ водяной банѣ, въ продолженіе $^1/_4$ часа. Въ это время, какъ извѣстно по опыту, омыливаніе жира окончено; по остываніи прибавляютъ 2—3 капли раствора фенолфталеина и опредѣляютъ избытокъ ѣдкаго кали, не соединенный съ жирными кислотами, титрованіемъ $^1/_2$- нормальнымъ растворомъ соляной кислоты, до исчезновенія краснаго окрашиванія. Изъ разницы между первоначальнымъ количествомъ ѣдкаго кали и оставшимся по окончаніи операціи, вычисляютъ количество ѣдкаго кали, израсходованнаго для омыливанія 1 g. жира.

в) **Опредѣленіе іоднаго числа Hübl'a**. Такъ какъ жиры вообще представляютъ смѣси глицеридовъ разныхъ предѣльныхъ и непредѣльныхъ жирныхъ кислотъ, и послѣднія легко превращаются въ предѣльныя кислоты, при введеніи въ нихъ соотвѣтствующаго количества галоидныхъ атомовъ, то этимъ пользуются для распознаванія и опредѣленія составныхъ частей различныхъ жировъ. На этомъ явленіи основанъ Hübl'омъ важный способъ изслѣдованія жировъ.

При изслѣдованіи трехъ родовъ кислотъ, представляющихъ составныя части жировъ:

1) $C_n H_{2n} O_2$ предѣльныя кислоты уксуснаго ряда,

2) $C_n H_{2n-2} O_2$ непредѣльныя кислоты этиленоваго ряда,

3) $C_n H_{4n-4} O_2$ непредѣльныя кислоты ацетиленоваго ряда,

можно убѣдиться, что кислоты перваго ряда относятся индифферентно къ галоидамъ (т. е. хлору, брому, іоду), кислоты втораго ряда соединяются съ двумя атомами названныхъ элементовъ, а кислоты третьяго ряда—четырьмя атомами, превращаясь при томъ въ предѣльныя кислоты, содержащія хлоръ, бромъ или іодъ, вмѣсто водородныхъ атомовъ. Какъ Hübl показалъ, то легче всего удается ввести въ непредѣльныя кислоты іодъ съ хлоромъ вмѣстѣ; но такъ какъ оба элемента дѣйствуютъ въ эквивалентныхъ количествахъ, то проще всего считать все количество поглощенныхъ галоидовъ, какъ іодъ, и назвать іоднымъ числомъ жира или жирной кислоты то количество галоидовъ, выраженное въ эквивалентномъ числѣ іода, которое требуется для превращенія 100 частей жира или непредѣльной жирной кислоты въ предѣльное соединеніе.

Превращеніе непредѣльныхъ кислотъ удается, легче всего, при помощи спиртнаго раствора іода, содержащаго, на 2 атома іода, 1 частицу хлорной ртути; такой растворъ реагируетъ уже на холодѣ и превращаетъ, напр., олеиновую кислоту ($C_{18} H_{34} O_2$, частичный вѣсъ = 282) въ хлоро-іодо-стеариновую кислоту $C_{17} H_{33} Cl J . COOH$ (требуемое количество іода на частицу = 254, іодное число олеиновой кислоты = 90,07). Растворъ, особенно въ свѣжемъ видѣ, мало постояненъ, вслѣдствіе чего титръ его долженъ быть опредѣляемъ передъ каждымъ опытомъ отдѣльно. Для производства изслѣдованій требуются слѣдующіе реактивы:

1) Растворъ іода. Растворяютъ отдѣльно 25 g. іода и 30 g. хлорной ртути (сулемы), каждый въ 500 ccm. 95%- спирта, не содержащаго сивушнаго масла, и смѣшиваютъ оба раствора. Этотъ растворъ долженъ быть приготовленъ, по крайней мѣрѣ, за 12 часовъ передъ его употребленіемъ.

2) Растворъ тіосѣрнонатріевой соли; содержитъ около 24 g. кристаллической тіосѣрнонатріевой соли въ 1 литрѣ воды.

3) Чистый хлороформъ, который передъ употребленіемъ изслѣдуется на чистоту, при чемъ 10 ccm. его смѣшиваютъ съ 10 ccm. раствора іода

и черезъ 2 или 3 часа опредѣляютъ титръ. При чистомъ хлороформѣ титръ раствора іода не долженъ измѣняться.

4) Растворъ іодистаго калія въ водѣ 1 : 10.

5) Растворъ крахмала, т. е. свѣжеприготовленный 1% крахмальный клейстеръ.

Для установленія титра растворяютъ 3,874 g. чистой двухромокаліевой соли до 1 литра, впускаютъ 20 ccm. этого раствора посредствомъ пипетки въ стклянку съ притертою пробкою, въ которой уже находятся 10 ccm. раствора іода и 5 ccm. соляной кислоты. Каждый ccm. раствора двухромокаліевой соли освобождаетъ 0,01 g іода, слѣдовательно 20 ccm. — 0,2 g. іода.

Теперь прибавляютъ къ жидкости столько раствора тіосѣрнонатріевой соли, пока жидкость не получитъ слабожелтый цвѣтъ, прибавляютъ нѣсколько капель раствора крахмала и еще тіосѣрнонатріевую соль до того момента, гдѣ исчезаетъ синее окрашиваніе. Такъ какъ такимъ образомъ узнается крѣпость тіосѣрнонатріеваго раствора, то относительно къ нему устанавливаютъ и титръ раствора іода.

Опытъ. Изъ высыхающихъ маслъ, поглощающихъ болѣе другихъ іода, помѣщаютъ около 0,2 до 0,3 g., не высыхающихъ—0,3 до 0,4 g., твердыхъ жировъ 0,8 до 1,0 g. (точно отвѣшанныхъ!) въ стклянку съ плотно притертою пробкою, емкости 200 ccm., и прибавляютъ 10 ccm. хлороформа и около 20 ccm. раствора іода. Если послѣ взбалтыванія смѣсь оказывается непрозрачною, то прибавляютъ еще достаточное для растворенія количество хлороформа. Іоднаго раствора прибавляютъ столько, чтобы по истеченіи $1^1/_2$ или 2 часовъ жидкость еще была окрашена въ темнобурый цвѣтъ.

По истеченіи указаннаго времени реакція будетъ окончена, послѣ чего опредѣляютъ количество избытка іода, не поглощеннаго жирною кислотою; къ жидкости прибавляютъ 10 — 15 ccm. раствора іодистаго калія, взбалтываютъ и разбавляютъ 150 ccm. воды. Часть іода находится въ водяной жидкости, другая въ выдѣлившемся при разбавленіи водою хлороформѣ. Теперь прибавляютъ изъ бюретки, съ дѣленіемъ на $^1/_{10}$ ccm., столько тіосѣрнонатріеваго раствора, пока жидкость и хлороформовый слой не получатъ слабо желтаго цвѣта. Послѣ этого прибавляютъ нѣсколько капель раствора крахмала и продолжаютъ титрованіе тіосѣрнонатріевымъ растворомъ до исчезновенія синяго окрашиванія. Непосредственно до или послѣ операціи устанавливается титръ іоднаго раствора выше указаннымъ способомъ. Разница между двумя опытами, принимая при томъ въ расчетъ титръ тіосѣрнонатріеваго раствора, выражаетъ количество поглощеннаго жиромъ іода.

	Для чистаго свинаго жира:	Для масла хлопчатника:
Число Köttstorfer'a	196	191—196
Іодное число Hübl'a	59	106.

45. Aether.

Aether sulfuricus. Naphta sulfurica s. Vitrioli. Эѳиръ. Этиловый эѳиръ. Aether. Aethylaether. Ether. Ether sulfurique. Ether hydrique. Sulphuric ether.

Исторія. Съ эѳиромъ, очевидно, былъ знакомъ уже Raimundus Lullius (въ 13 столѣтіи). Только въ срединѣ 16 столѣтія врачъ Valerius Cordus сообщилъ въ своемъ Dispensatorium пропись, по которой получилось при перегонкѣ смѣси спирта съ сѣрною кислотою Oleum Vitrioli dulce. Въ первой трети прошлаго столѣтія Stahl и Hoffmann усовершенствовали названный способъ приготовленія эѳира и замѣнили старое названіе Naphtha словомъ „Aether", взятымъ изъ персидскаго. Наконецъ, въ началѣ нынѣшняго столѣтія наблюдалъ Boullay (Journ. de Pharm. 1. p. 97), что постепеннымъ прибавленіемъ спирта къ кипящей смѣси спирта съ сѣрной кислотою, можно получить безпрерывную струю эѳира, разумѣется, только до извѣстной степени. Въ 1811 г. Geiger распространилъ указанный способъ въ Германіи.

Приготовленіе эѳира въ наше время производится исключительно на специально для этой цѣли устроенныхъ фабрикахъ, пользующихся для своихъ цѣлей всѣми преимуществами крупнаго производства. Такъ какъ устройство эѳирныхъ заводовъ не вездѣ одинаково, то намъ остается описывать производство лишь въ общихъ черта-

Вообще употребляютъ смѣсь изъ 5 ч. спирта и 9 ч. сѣрной кислоты, которая нагрѣвается, послѣ чего въ нее впускаютъ спиртъ небольшою струею. Образованіе эѳира начинается при 135—140°, при чемъ перегоняется смѣсь эѳира съ водою, образующая въ пріемникѣ два слоя, если при этомъ не перешло слишкомъ большое количество спирта. Спиртъ долженъ имѣть удѣльный вѣсъ не выше 0,830, потому что иначе скоро прекратилось бы дѣйствіе сѣрной кислоты (образованіе эѳира), вслѣдствіе значительнаго разбавленія кислоты водою. На эѳирныхъ заводахъ употребляется чистый спиртъ, свободный отъ сивушнаго масла, потому что въ другомъ случаѣ перегонъ загрязнялся бы различными продуктами разложенія сивушнаго масла (пропиловыми, бутиловыми и амиловыми соединеніями), имѣющими противный запахъ и вкусъ. Перегонка продолжается при постоянномъ прибавленіи спирта, день и ночь безпрерывно, до тѣхъ поръ, пока сѣрная кислота не будетъ лишена способности, образовать эѳиръ. Только надо слѣдить за тѣмъ, чтобы температура не опустилась ниже 135° и не поднялась выше 140°. Пониженіе температуры показываетъ, что прибавлено слишкомъ много спирта, который въ такомъ случаѣ перегоняется, не разлагаясь, вслѣдствіе чего является не только лишняя потеря спирта, но, кромѣ того, въ готовый эѳиръ попадаетъ чрезмѣрное количество спирта. Если температура поднимается выше 140°, то это служитъ доказательствомъ, что не достаетъ спирта; въ такомъ случаѣ появляются различные продукты разложенія, какъ сѣрнистая кислота, этиленъ и др., которые частью улетучиваются, частью растворяются въ эѳирѣ, между тѣмъ какъ кислотная смѣсь, въ ретортѣ, вслѣдствіе выдѣлившагося угля, принимаетъ черный или бурый цвѣтъ.

Сверхъ того, надо слѣдить за тѣмъ, чтобы сѣрная кислота была свободна отъ азотной и нитросѣрной $\left(SO_2{<}\begin{matrix}NO_2\\OH\end{matrix}\right)$ кислотъ, затѣмъ, она должна имѣть удѣльный вѣсъ, по крайней мѣрѣ, 1,835. Въ первомъ случаѣ она быстро разрушила бы металлическій перегонный аппаратъ, въ другомъ—истощилась бы очень скоро ея способность образовать эѳиръ.

При устройствѣ фабричнаго помѣщенія слѣдуетъ обратить вниманіе на то, что эѳиръ принадлежитъ къ огнеопаснымъ веществамъ, вслѣдствіи своей летучести и значительной воспламеняемости, и вслѣдствіе того, что смѣси эѳирныхъ паровъ съ воздухомъ легко и сильно взрываютъ. Поэтому ни подъ какимъ видомъ нельзя строить топку въ томъ помѣщеніи, въ которомъ производится приготовленіе или ректификація эѳира, вообще, требуются всѣ предосторожности, чтобы при надобности препятствовать распространенію пожара. Помѣщеніе должно имѣть толстыя каменныя стѣны со сводами, двери дѣлаются изъ желѣза, сосуды, служащіе для собиранія перегона, а также и для храненія готоваго препарата, должны быть металлическіе (изъ луженой мѣди). Далѣе, вытекающій при перегонкѣ изъ холодильника готовый эѳиръ собирается въ пріемникѣ, находящемся въ подвалѣ, который получаетъ свѣтъ черезъ окно. Пріемникъ соединенъ съ перегоннымъ аппаратомъ посредствомъ длинной трубы. Всѣ помѣщенія освѣщаются ночью снаружи и употребленіе открытаго пламени въ помѣщеніи безусловно воспрещается. Пріемникъ устроенъ такъ, что въ верхней его части, кромѣ трубы, ведущей отъ перегоннаго аппарата, еще вставлена другая длинная труба, выходящая на открытый воздухъ, чтобы выпустить, если можно, надъ крышею несгущающіеся эѳирные пары (а также и образующіеся при производствѣ посторонніе газы). Преимущественно слѣдуетъ опасаться эѳирныхъ паровъ, по выше указаннымъ причинамъ.

Стеклянные сосуды, для помѣщенія въ нихъ спирта или эѳира, не допускаются, ради ихъ ломкости и легкой воспламеняемости содержимаго. Всѣ подобнаго рода сосуды снабжены на наружной сторонѣ показательными трубочками или поплавками, устроенными такъ, что посредствомъ шнурка, ходящаго по блоку, опредѣляется уровень жидкости на скалѣ, находящейся снаружи помѣщенія. Этимъ и контролируется правильный ходъ производства.

Аппараты, служащіе для приготовленія эѳира, дѣлаются изъ свинца, аппараты же, назначенные для ректификаціи простаго эѳира—обыкновенно изъ мѣди. Свинецъ употребляется уже потому, что онъ, кромѣ платины и золота, менѣе другихъ металловъ поддается дѣйствію сѣрной кислоты. Шлемъ на кубѣ плотно прикрѣпляется къ послѣднему посредствомъ колецъ и винтовъ. Резервуаръ, служащій для снабженія куба потребнымъ для производства спиртомъ, имѣетъ двѣ сточныя трубочки, изъ которыхъ одна служитъ запасною, въ случаѣ, если другая сдѣлалась негодною и засорилась.

Охладительная бочка имѣетъ змѣеобразную свинцовую трубу, нижній конецъ которой соединенъ съ трубою, ведущей къ пріемнику. Термометръ, ртутный шарикъ котораго достигаетъ кипящей кислотной смѣси, находится въ свинцовомъ кубѣ,

возвышаясь надъ послѣднимъ своей верхней частью, для наблюденія за ходомъ перегонки. При правильномъ производствѣ должно получиться по объему столько же простаго эѳира, сколько было взято спирта; находящіеся у пріемника и резервуара трубки или поплавки дѣлаютъ возможнымъ провѣрку во всякое время.

При употребленіи крѣпкаго спирта и крѣпкой сѣрной кислоты превращается въ эѳиръ посредствомъ 1 части послѣдней—7 или 8 частей спирта. Если температура понижается, не смотря на уменьшенный притокъ спирта, то это доказываетъ, что дѣйствіе кислоты прекратилось. Въ такомъ случаѣ отгоняютъ послѣдніе остатки эѳира и заряжаютъ аппаратъ снова.

Такъ какъ при приготовленіи эѳира, кромѣ послѣдняго и воды, еще образуются сѣрнистая кислота, этиленъ и разные другіе побочные продукты, загрязняющіе препаратъ, то простой эѳиръ долженъ быть очищаемъ, что и дѣлается ректификаціею.

Во первыхъ, простой эѳиръ отдѣляется отъ воды, собравшейся на днѣ пріемника и помѣщается въ снабженный мѣшалкою промывной сосудъ, въ которомъ находится известковое молоко (смѣшанная съ водою гашеная извѣсть). При смѣшиваніи

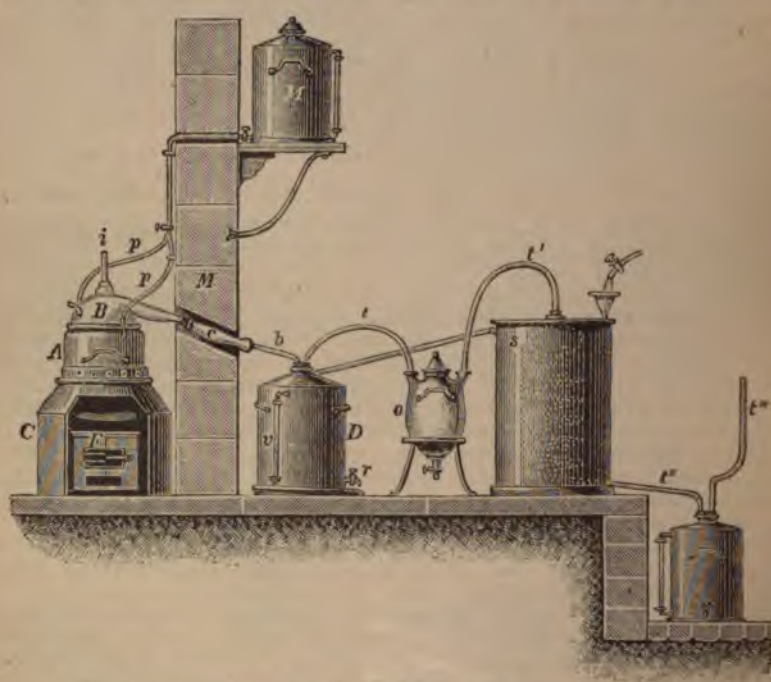


Рис. 48. Аппаратъ Soubeiran'a для приготовленія эѳира.

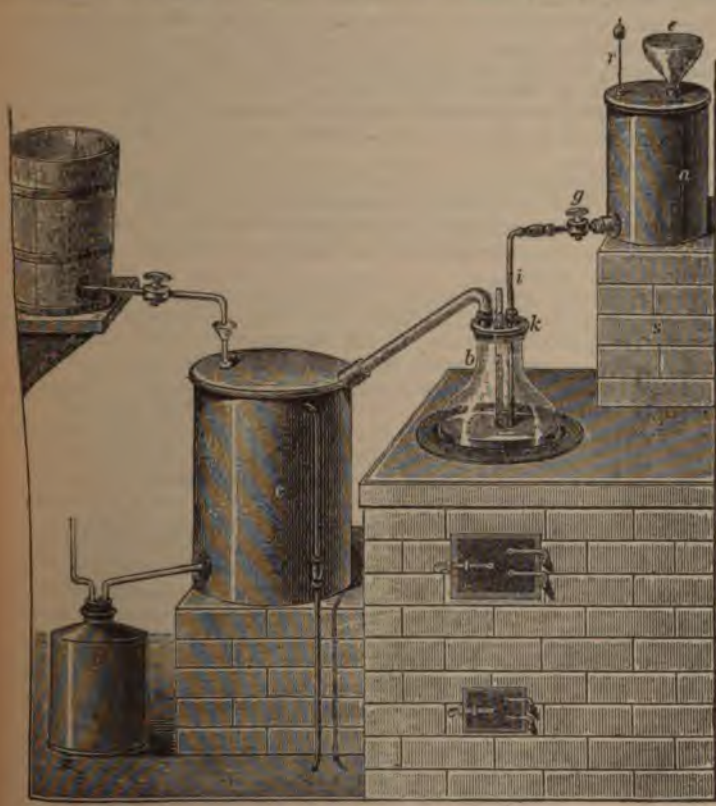
послѣдняя отнимаетъ у эѳира сѣрнистую кислоту и часть спирта, перешедшаго въ болѣе или менѣе значительномъ количествѣ вмѣстѣ съ эѳиромъ. При употребленіи натріеваго щелока, вмѣсто известковаго молока, насыщенную промывную жидкость обрабатываютъ впослѣдствіи на сѣрнистонатріевую соль.

Освобожденный отъ кислоты простой эѳиръ помѣщается въ ректификаціонный аппаратъ и подвергается дробной перегонкѣ посредствомъ нагрѣванія парами. Аппаратъ долженъ быть такой величины, чтобы въ него помѣстилось все количество (около 1500—1800 kg.) простаго эѳира, добытаго въ теченіе сутокъ. Ректификаціонный аппаратъ имѣетъ на самой верхней части шлема пароотводную трубу, рядомъ съ послѣднею находится термометръ, погружающійся своею нижнею частью въ эѳирные пары. Пароотводная трубка раздѣляется на двѣ вѣтви, закрываемыя кранами; одна изъ вѣтвей ведетъ прямо къ конденсатору, другая—къ очистительному цилиндру, наполненному кусками древеснаго угля и нагрѣваемому посредствомъ змѣеобразной паровой трубы, помѣщенной внутри цилиндра. Выходящіе изъ ректификаціоннаго аппарата эѳирные пары поступаютъ сперва въ очистительный цилиндръ, въ которомъ они оставляютъ находящійся въ эѳирѣ и перегоняющійся вмѣстѣ съ послѣднимъ

винный спиртъ, отсюда—въ конденсаторъ, въ которомъ сгущаются спиртъ и вода и, наконецъ,—въ холодильникъ, чтобы выйдти изъ него въ совершенно чистомъ видѣ.

Ходъ ректификаціи регулируется при помощи термометра, показывающаго 35°, пока еще перегоняются спиртъ и вода. Какъ только ртуть начинаетъ подниматься, эѳирныхъ паровъ не пускаютъ болѣе въ очистительный цилиндръ, а прямо въ конденсаторъ, мѣняютъ пріемникъ и собираютъ отдѣльно перегонъ, переходящій между 25° и 80° и содержащій рядомъ съ эѳиромъ, преимущественно спиртъ. Также собираютъ отдѣльно переходящую между 80 и 100° часть, состоящую по бо́льшей части изъ слабаго спирта. Изъ двухъ послѣднихъ фракцій отдѣляются эѳиръ и спиртъ посредствомъ новой перегонки.

Преимущественно при ректификаціи эѳира слѣдуетъ наблюдать вышеуказанныя мѣры предосторожности, потому что здѣсь распространяется въ фабричномъ помѣщеніи значительно бо́льшія количества эѳирныхъ паровъ, чѣмъ при приготовленіи



Поплавокъ.

Рис. 49.

эѳира, гдѣ въ данномъ отношеніи имѣютъ значеніе только мало-по-малу образующееся количество эѳира и та часть послѣдняго, которая не успѣваетъ сгущаться. Вслѣдствіе того обязательно требуется обратить вниманіе на превосходство снарядовъ и тщательную закупорку ректификаціоннаго аппарата.

Такъ какъ описанный здѣсь способъ производства эѳира, какъ распадающійся на двѣ отдѣльныя операціи, сопряженъ съ неизбѣжными затратами и вслѣдствіе того стоитъ не дешево, то были составлены аппараты, чтобы получить хорошій, хотя и не абсолютно чистый препаратъ, въ о д н о й операціи.

Подобный аппаратъ устроенъ S o u b e i r a n'омъ и изображенъ въ рис. 48. А представляетъ мѣдный, внутри вылуженый кубъ, около 60 литровъ емкости, въ который помѣщается смѣсь спирта съ сѣрной кислотою. Нижняя часть его находится въ желѣзномъ ящикѣ C, подъ которымъ помѣщается топка F. Но двумъ трубамъ (pp)

поступаетъ одновременно или попеременно спиртъ изъ резервуара M въ кубъ A; на нижнемъ концѣ трубокъ находятся стеклянныя трубочки, оканчивающіяся на нѣсколько сантиметровъ надъ дномъ куба. Около $^1/_3$ вышины надъ дномъ находится свинцовое рѣшетчатое дно, назначенное для того, чтобы раздѣлить поднимающіеся со дна куба спиртные пары, и этимъ ихъ подвергать болѣе обширному вліянію сѣрной кислоты. Въ шлемъ B впаяна свинцовая труба, продырявленная въ той части, которая находится въ кубѣ. Въ трубѣ плотно укрѣпленъ термометръ (i), доходящій подъ уровень смѣси спирта съ кислотою. Кубъ отдѣленъ отъ холодильника въ $^1/_2$ метра толстою стѣною M, имѣющей отверстіе для пароотводной трубы (c), (b), по которой пары сперва поступаютъ въ мѣдный конденсаторъ D, емкости около 100 литровъ. Послѣдній нагрѣвается теплою водою, стекающей съ холодильника, такъ что въ конденсаторѣ охлаждаются и остаются вода и часть спирта, переходящія вмѣстѣ съ эѳирными парами, между тѣмъ какъ послѣдніе уходятъ дальше. Стеклянная трубка (v) служитъ показателемъ, черезъ кранъ (r) выпускается сгущенная спирто-водяная жидкость. Эѳирные пары уходятъ черезъ (t) и проводятся до дна сосуда O, надъ которымъ находится продырявленное дно, покрытое крупнымъ порошкомъ древеснаго угля, въ такомъ количествѣ, что имъ наполняетъ весь сосудъ. Уголь поглощаетъ виниловый спиртъ и сѣрнистую кислоту, между тѣмъ какъ эѳирные пары уходятъ черезъ змѣевикъ (t′) въ холодильникъ S и здѣсь сгущаясь, по трубѣ (t″) стекаютъ въ пріемникъ, находящійся въ подвалѣ. Пріемникъ снабженъ трубою (t‴), чтобы выпустить на открытый воздухъ несгущенные эѳирные пары.

Такъ какъ иногда приходится приготовлять эѳиръ въ фармацевтической лабораторіи для учебныхъ цѣлей и операція, произведенная съ должной предусмотрительностію и ловкостью, не представляетъ ни малѣйшей опасности, то на рис. 49 изображается подходящій для намѣченной цѣли аппаратъ, который относительно употребленія понятенъ самъ собою.

Въ сосудѣ (a), снабженнымъ поплавкомъ (f) воронкою (e) и отводною трубкою, начинающеюся надъ самымъ дномъ сосуда, находится спиртъ. Посредствомъ крана (g) регулируется стокъ спирта, стеклянная трубка (i) погружается въ смѣсь спирта съ сѣрною кислотою, находящуюся въ колбѣ (b). Послѣдняя помѣщается въ песчаной банѣ, отверстіе закрыто пробкою съ тремя дырочками или такою же свинцовою крышкою, края которой обхватываютъ шейку колбы и замазываются льняной мукой. Въ одномъ отверстіи пробки или свинцовой крышки находится свинцовая или крѣпкая стеклянная трубка (l), около 25 mm поперечнаго разрѣза, соединенная съ холодильникомъ, въ другое отверстіе помѣщена трубка для прибавленія спирта, а въ третье—термометръ, конецъ котораго погруженъ въ содержимое колбы. Пріемникомъ служатъ металлическій сосудъ, снабженный пароотводною трубкою. Пріемникъ устанавливаютъ въ другомъ помѣщеніи, лучше всего въ подвалѣ, но достаточно освѣщенномъ, и соединяютъ съ холодильникомъ посредствомъ свинцовой трубы. Конецъ спиртопроводной трубки (i), погруженный въ смѣсь спирта съ кислотою, долженъ быть немного уже остальной части, чтобы получилась равномѣрная струя спирта. Также отмѣчается уровень только что начинающей кипѣть спиртокислотной смѣси посредствомъ приклеенной полоски бумаги или обсыпаніемъ колбы пескомъ, чтобы имѣлась возможность, во время перегонки контролировать количество прибавляемаго спирта. Поплавокъ (f) состоитъ изъ куска тонкой проволоки, на которую наколоты, на верхній и нижній концы, пробки. Топленіе песчаной бани производится такъ, чтобы содержимое колбы начало кипѣть только мало-по-малу. Для отопленія слѣдуетъ брать уголь или коксъ, такъ какъ при употребленіи дровъ температура песчаной бани легко мѣняется. Какъ при фабричномъ производствѣ, такъ и въ лабораторіи слѣдуетъ держать температуру спирто-кислотной смѣси между 135—140°. Чтобы задерживать слишкомъ скорое побурѣніе содержимаго колбы, Hager совѣтуетъ помѣстить въ колбу куски платиновой жести или проволоки.

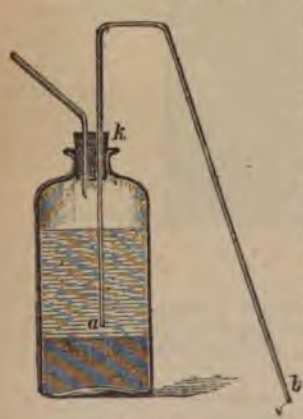


Рис. 50.

Для очистки препарата его обрабатываютъ, по выше указанному способу, известковымъ молокомъ. Послѣдняя операція производится многократнымъ сильнымъ взбалтываніемъ съ извѣстковымъ молокомъ въ $^1/_4$ объема эѳира. Послѣдній спускается черезъ 2—3 дня въ другую стклянку, при помощи приспособленія по рис. 50, и взбалтывается съ $^1/_{10}$—$^1/_8$ своего объема воды, для удаленія спирта. Послѣ 4—

кратнаго промыванія водою, эѳиръ помѣщаютъ въ сухую стклянку, содержащую сплавленный хлористый кальцій (около 2 ч. на 50 ч. эѳира) и оставляютъ на нѣсколько дней, иногда взбалтывая, чтобы освободить его совершенно отъ воды. Наконецъ, его перегоняютъ изъ реторты въ водяной банѣ.

Относительно ректификаціи эѳира, какъ вообще во всѣхъ случаяхъ, гдѣ производится перегонка эѳира, въ чистомъ видѣ или въ смѣси съ другими веществами, надо замѣтить, что подобную операцію никогда не слѣдуетъ производить въ помѣщеніи, въ которомъ находится, какого бы то ни было рода, огонь. Сосудъ, содержащій эѳиръ или эѳирную смѣсь (реторту, колбу) помѣщаютъ въ подходящую водяную баню, соединяютъ плотно съ холодильнымъ приборомъ, вливаютъ въ водяную баню горячую воду, около 60°, и мѣняютъ послѣднюю при надобности. Въ послѣднее время устраиваются водяныя бани, имѣющія подъ дномъ густую проволочную сѣть, въ которой находится газовая горѣлка. Пламя послѣдней такимъ образомъ ограждается отъ эѳирныхъ паровъ по способу, примѣненному при предохранительной лампѣ Davy; охлажденіе эѳирныхъ паровъ, находящихся въ рабочемъ помѣщеніи, ниже температуры воспламененія, уменьшаетъ опасность, пары сгараютъ обыкновенно только внутри проволочной сѣти. На подобномъ же принципѣ основано устройство приспособленія, служащаго для выпариванія эѳира. Послѣднее состоитъ въ томъ, что вставляютъ снабженные эѳиромъ выпарительные сосуды (чашки и т. д.) въ предварительно нагрѣтую водяную баню, прежде чего ихъ покрываютъ тонкою проволочною сѣткою. Разумѣется, что ради избѣжанія всякой опасности, операція производится или подъ хорошей тягой, или въ отдѣльномъ помѣщеніи.

По теоріи 100 ч. безводнаго спирта даютъ 80,4 ч. эѳира, на самомъ дѣлѣ довольствуются уже 70—71%.

Теорія образованія спирта. Этиловый эѳиръ былъ приготовленъ первымъ изъ цѣлой группы веществъ, которую мы обозначаемъ названіемъ „эѳировъ“, вслѣдствіе чего за нимъ и осталось простое названіе „эѳира“. Уже въ самомъ началѣ текущаго столѣтія искали объясненіе для образованія эѳира изъ спирта и сѣрной кислоты и для группировки его элементовъ. Мы не намѣрены помѣстить здѣсь исторію синтеза, а просто объясненіе признаннаго теперь процесса образованія эѳира.

При достаточно высокой температурѣ происходитъ образованіе эѳира, при дѣйствіи водоотнимающихъ веществъ на спиртъ, напр.: фосфорной кислоты, мышьяковой кислоты, фтористаго бора, множества хлористыхъ соединеній, какъ соединеній цинка, олова, кальція, мартинца, желѣза и т. д. Поэтому, въ противуположность спирту, который былъ обозначенъ какъ, „гидратъ окиси этила“, этиловый эѳиръ имѣлъ еще 40 лѣтъ тому назадъ названіе, „окиси этила“. Но, съ другой стороны, былъ извѣстенъ тотъ довольно важный фактъ, что при смѣшеніи спирта съ сѣрною кислотою образуется этилосѣрная кислота. По примѣру Liebig'a предполагали, что послѣдняя при нагрѣваніи распадается на эѳиръ и сѣрную кислоту. Всетаки не удалось подтвердить эту теорію экспериментомъ. Въ 1851 году Williamson (Ann. d. Chem. u Pharm. 77, p. 37, 73, 81) разрѣшилъ послѣднее затрудненіе, показывая, что образованіе эѳира основывается на двухъ, происходящихъ одновременно, реакціяхъ, а именно:

1) На образованіи этилосѣрной кислоты и воды изъ сѣрной кислоты и спирта:

$$SO_2 < \begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix} + C_2H_5OH = SO_2 < \begin{matrix} OC_2H_5 \\ OH \end{matrix} + H_2O$$

сѣрная кислота — спиртъ — этилосѣрная кислота — вода.

2) На дѣйствіи спирта на этилосѣрную кислоту при возстановленіи сѣрной кислоты:

$$SO_2 < \begin{matrix} OC_2H_5 \\ OH \end{matrix} + C_2H_5OH = \begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix} > O + SO_2 < \begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix}$$

этилосѣрная кислота — спиртъ — этиловый эѳиръ — сѣрная кислота.

По теоріи, одно и то же количество сѣрной кислоты должно превратить въ эѳиръ неограниченное количество спирта, такъ какъ безпрерывнымъ прибавленіемъ спирта продолжается образованіе этилосѣрной кислоты, разложеніе послѣдней на эѳиръ и сѣрную кислоту и т. д. На самомъ дѣлѣ, какъ мы уже раньше видѣли, это невозможно, вслѣдствіе образованія другихъ продуктовъ разложенія и вслѣдствіе того, что сѣрная кислота поглощаетъ воду.

Рѣшающимъ доказательствомъ вѣрности теоріи Williamson'a служили еще слѣдующіе опыты. При взаимномъ дѣйствіи этилата натрія и іодистаго этила также получился этиловый эѳиръ,

$$C_2H_5ONa + C_2H_5J = NaJ + C_2H_5 . O . C_2H_5$$

этилатъ натрія — іодистый этилъ — іодистый натрій — этиловый эѳиръ

между тѣмъ, какъ при употребленіи іодистаго метила образовался этилометиловый эѳиръ,

$$C_2H_5ONa + CH_3J = NaJ + C_2H_5 . O . CH_3$$

этилатъ натрія — іодистый метилъ — іодистый натрій — этилометиловый эѳиръ.

Изъ приведенныхъ здѣсь опытовъ послѣдовало еще то, что эѳиры, состоящіе изъ двухъ одинаковыхъ радикаловъ, были названы простыми эѳирами — къ нимъ принадлежитъ и этиловый эѳиръ — между тѣмъ какъ эѳиры, содержащіе два различныхъ радикала, получили названіе смѣшанныхъ эѳировъ.

Послѣдніе приготовляются аналогично этиловому эѳиру, такъ напр. при дѣйствіи этиловаго спирта на амилосѣрную кислоту получается этилоамиловый эѳиръ.

$$SO_2 < \begin{matrix} OC_5H_{11} \\ OH \end{matrix} + C_2H_5OH = \begin{matrix} C_5H_{11} \\ C_2H_5 \end{matrix} > O + SO_2 < \begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix}$$

амилосѣрная кислота — этиловый спиртъ — этилоамиловый эѳиръ — сѣрная кислота

Свойства. Эѳиръ представляетъ безцвѣтную, прозрачную, очень подвижную, весьма летучую жидкость, пріятнаго, освѣжающаго запаха и жгучаго вкуса, нейтральной реакціи, уд. в. 0,720. Кипитъ при 35° С. — Указанныя свойства принадлежатъ чистому препарату, свободному отъ воды и спирта.

Эѳиръ сгараетъ бѣлымъ, не очень свѣтящимся пламенемъ, превращаясь въ воду и углекислоту; при испареніи эѳира, при подходящихъ условіяхъ, вызывается значительное охлажденіе (примѣненіе эѳира для приготовленія искусственнаго льда). Смѣсь паровъ эѳира съ воздухомъ сильно взрываетъ.—Чистый эѳиръ замерзаетъ при—129° и образуетъ кристаллическую массу; фармакопея опредѣляетъ точку замерзанія эѳира при — 40°. Не проводитъ электричества. Эѳиръ служитъ растворителемъ для большаго числа органическихъ и неорганическ

веществъ, для летучихъ и жирныхъ маслъ, жировъ, смолъ, алкалоидовъ, кислотъ, сѣры, фосфора, іода, хлорнаго желѣза и т. д. Эѳирные пары легко поглощаются парафиномъ.— 1 ч. эѳира растворяется въ 10 ч. воды при 15° С., а 1 ч. воды растворяется въ 35 ч. эѳира. Со спиртомъ и хлороформомъ эѳиръ смѣшивается во всѣхъ пропорціяхъ.

До самаго послѣдняго времени эѳиръ считали довольно постояннымъ тѣломъ, но впослѣдствіи выяснилось, что онъ очень легко разлагается отъ дѣйствія свѣта и воздуха. Образованіе перекиси водорода при данныхъ условіяхъ доказалъ Babo уже въ 1863 году. Вмѣстѣ съ перекисью водорода образуется виниловый спиртъ $CH_2 : CH . OH$, который нашли въ эѳирѣ въ количествѣ, доходящимъ до 0,5%.

$$\left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\rangle O + O_2 = \begin{matrix} CH_2 : CH . OH \\ CH_2 : CH . OH \end{matrix} + \left\langle\begin{matrix} HO \\ HO \end{matrix}\right.$$

Далѣе, дѣйствіемъ перекиси водорода на эѳиръ образуются виниловый спиртъ, вода и озонъ:

$$3\left[\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\rangle O\Big] + 9H_2O_2 = 6[CH_2 : CH . OH] + 12H_2O + O_3,$$

при чемъ образовавшійся озонъ, вмѣстѣ съ кислородомъ воздуха, окисляетъ виниловый спиртъ въ уксусную кислоту (объясненіе для часто замѣчаемой кислой реакціи эѳира). Наконецъ, можно доказать, что всякій, даже приготовленный изъ самыхъ чистыхъ матеріаловъ, эѳиръ содержитъ, если не перекись водорода, то во всякомъ случаѣ слѣды виниловаго спирта.

ТАБЛИЦА

содержанія безводнаго эѳира въ спиртоэѳирныхъ перегонахъ различнаго удѣльнаго вѣса. Температура 17,5° С. (Hager).

Проценты эѳира.	Удѣльный вѣсъ.	Проценты эѳира.	Удѣльный вѣсъ.	Проценты эѳира.	Удѣльный вѣсъ.	Проценты эѳира.	Удѣльный вѣсъ.
100	0,7185	85	0,7331	70	0,7504	55	0,7693
99	0,7198	84	0,7342	69	0,7516	54	0,7707
98	0,7206	83	0,7353	68	0,7528	53	0,7721
97	0,7215	82	0,7364	67	0,7540	52	0,7735
96	0,7224	81	0,7375	66	0,7552	51	0,7750
95	0,7233	80	0,7386	65	0,7564	50	0,7764
94	0,7242	79	0,7397	64	0,7576	49	0,7778
93	0,7251	78	0,7408	63	0,7588	48	0,7792
92	0,7260	77	0,7420	62	0,7601	47	0,7806
91	0,7270	76	0,7432	61	0,7614	46	0,7820
90	0,7280	75	0,7444	60	0,7627	45	0,7833
89	0,7290	74	0,7456	59	0,7640	44	0,7846
88	0,7300	73	0,7468	58	0,7653	43	0,7860
87	0,7310	72	0,7480	57	0,7666	42	0,7873
86	0,7320	71	0,7492	56	0,7680	41	0,7886

Удѣльный вѣсъ убавляется или прибавляется при повышеніи или пониженіи температуры на 1° С. на

0,0013	при содержаніи	85 — 99% эѳира
0,0011	„ „	70 — 84% „
0,0009	„ „	60 — 69% „
0,0008	„ „	50 — 59% „
0,0007	„ „	40 — 49% „

Испытаніе. 1) Приведенныя фармакопеею физическія свойства эѳира, относительно его наружнаго вида, запаха и вкуса, а также и растворимость въ спиртѣ, жирныхъ маслахъ и т. д. удовлетворяются уже менѣе высокими сортами, встрѣчающимся въ торговлѣ подъ названіемъ Aether rectificatus и bisrectificatus. Но подобные фабрикаты не соотвѣтствуютъ остальнымъ требованіямъ, предъявляемымъ къ эѳиру, безукоризненному во всѣхъ случаяхъ его фармацевтическаго примѣненія. Пропитанный эѳиромъ кусокъ бѣлой фильтровочной бумаги не долженъ имѣть, послѣ испаренія эѳира, никакого посторонняго запаха, происходящаго отъ сивушнаго масла и его производныхъ. Только препаратъ, абсолютно свободный отъ воды и спирта, имѣетъ уд. вѣсъ 0,720 при 15° С. и точку кипѣнія при 35° С. Удѣльный вѣсъ опредѣляется при помощи Вестфальскихъ вѣсовъ или посредствомъ арэометра. — Опредѣленіе точки кипѣнія производится такъ, что вливаютъ 25 — 30 g. эѳира въ фракціонную колбу, 80 — 100 ccm. емкости, и закрываютъ колбочку мягкою пробкою, въ которой находится термометръ. Ртутный шарикъ термометра (изображеніе аппарата см. рис. 2 стр. 3) долженъ находиться напротивъ пароотводной трубочки. Колбочку соединяютъ съ холодильникомъ Либиха и вставляютъ въ теплую воду. Сгущающіеся вначалѣ эѳирные пары имѣютъ температуру 34 — 34,5°, потому что термометръ не успѣлъ еще достаточно согрѣться, но впослѣдствіи, особенно къ концу опыта, температура не должна превышать 35° С., въ противномъ же случаѣ эѳиръ содержитъ примѣси болѣе трудно летучихъ веществъ—воды и спирта.

Рис. 51.

2) При взбалтываніи 10 ccm. испытуемаго эѳира съ 10 ccm. голубой лакмусовой настойки въ трубкѣ, раздѣленной на равные градусы, не должно растворяться болѣе $^1/_{10}$ ч. по объему эѳира, а лакмусовая настойка не должна краснѣть. — Приведенная фармакопеею реакція имѣетъ цѣлью, опредѣлить въ эѳирѣ присутствіе спирта и воды, а также и свободныхъ кислотъ. Для испытанія пользуются цилиндромъ, въ формѣ реактивной трубочки, раздѣленнымъ въ средней части на 10 градусовъ, соотвѣтствующихъ по своему объему нижней части трубочки до 0. (Вмѣсто такой трубочки можно и пользоваться простымъ градуированнымъ цилиндромъ съ притертою пробкою). Сперва наливаютъ въ цилиндръ, помощью пипетки, лакмусовую настойку такъ, чтобы глубокое мѣсто уровня настойки находилось горизонтально съ черточкою 0. Затѣмъ наполняютъ цилиндръ отъ 0 до 10 эѳиромъ, закрываютъ трубочку большимъ пальцемъ и взбалтываютъ крѣпко и продолжительно. Въ покоѣ обѣ жидкости раздѣляются, при чемъ нижній слой увеличивается (рис. 51). Такъ какъ 10 ч. воды растворяютъ 1 ч. эѳира уд. в. 0,720 при 15°, то количество эѳира должно уменьшаться на $^1/_{10}$ своего объема. Въ присутствіи воды и спирта въ эѳирѣ, количество послѣдняго будетъ еще болѣе сокращено.—Если лакмусовая настойка покраснѣла или обезцвѣтилась, то въ эѳирѣ находятся сѣрная или сѣрнистая кислоты. Въ такомъ случаѣ въ водѣ, съ которою взбалтывали эѳиръ, получается бѣлая муть послѣ прибавленія раствора хлористаго барія. Если не получилось мути, то кислая

реакція могла происходить отъ уксусной кислоты, появляющейся какъ продуктъ окисленія виниловаго спирта (см. свойства стр. 243).

На присутствіе спирта можно испытать еще слѣдующимъ образомъ: 40—50 объемовъ эѳира взбалтываютъ съ 10 объемами воды, къ одной половинѣ воднаго раствора прибавляютъ 2 капли двухромокаліевой соли и столько же разведенной сѣрной кислоты и нагрѣваютъ осторожно; если послѣ нагрѣванія получается зеленое окрашиваніе (образованіе сѣрнохромовой соли), которое легко замѣчается, если смотрѣть сверху въ реактивную трубочку, держа ее надъ бѣлою бумагою, то присутствуетъ спиртъ. Для провѣрки употребляютъ другую половину воднаго раствора, къ которой прибавляютъ 1 каплю ѣдкаго кали и двѣ капли нормальнаго раствора іода. Появляющійся послѣ нагрѣванія запахъ іодоформа и выдѣляющіеся въ послѣдствіи желтые кристаллы констатируютъ также присутствіе спирта.

Незначительная примѣсь воды узнается тѣмъ, что помѣщаютъ въ сухую пробирку около 15 ccm. эѳира и прибавляютъ 0,2 g. таннина. Послѣ взбалтыванія таннинъ долженъ осаждаться въ порошкообразномъ видѣ, если же онъ дѣлается влажнымъ, то это доказываетъ, что въ эѳирѣ находится вода.

Присутствіе свободныхъ кислотъ опредѣляется, выпаривая 5 ccm. эѳира, при чемъ отъ оставшагося послѣ испаренія послѣдняго, сыраго налета не должна краснѣть синяя лакмусовая бумага. — Указанное количество эѳира наливаютъ на часовое стеклышко и даютъ ему добровольно испаряться. При быстромъ испареніи эѳира поглощается столько тепла, что влага воздуха осаждается на стеклышкѣ въ видѣ капель, которыя въ присутствіи кислотъ (уксусной кислоты, образующейся черезъ окисленіе виниловаго спирта и др.) превращаютъ мокрую синюю лакмусовую бумагу въ красную.

3) При настаиваніи кусочка сухаго ѣдкаго кали съ эѳиромъ, въ продолженіе $^1/_2$ часа, не должно происходить желтаго окрашиванія ни ѣдкаго кали, ни эѳира. Причиною пожелтѣнія можетъ быть присутствіе винилового спирта или алдегида, вслѣдствіе образованія алдегидной смолы. Алдегидъ, встрѣчающійся, впрочемъ, въ эѳирѣ довольно рѣдко, опредѣляется, если къ 10—15 ccm. эѳира прибавляютъ 2—3 капли раствора азотносеребряной соли и 1—2 капли амміака и взбалтываютъ. Если со-временемъ появляется черное окрашиваніе (возстановленіе серебра), то присутствуетъ алдегидъ; виниловый спиртъ не возстановляетъ амміачнаго раствора азотносеребряной соли.

Значительно болѣе чувствительное испытаніе на виниловый спиртъ, чѣмъ указанное фармакопеею, производится посредствомъ щелочнаго раствора монохлорокиси ртути $HgO . HgCl_2$. Такъ какъ не очень трудно, освободить эѳиръ отъ виниловаго спирта и, при сколько-нибудь тщательномъ сохраненіи, его предохранить отъ образованія послѣдняго, то реакція эта, во всякомъ случаѣ, заслуживаетъ предпочтеніе передъ реакціею фармакопеи.

Для приготовленія реактива растворяютъ 50 ч. двууглекаліевой соли въ 200 ч. воды, смѣшиваютъ растворъ съ растворомъ 3 ч. сулемы въ 50 ч. воды, взбалтываютъ, оставляютъ на 2—3 дня въ прохладномъ мѣстѣ и фильтруютъ. При взбалтываніи испытуемаго эѳира съ равнымъ объемомъ реактива получается въ присутствіи виниловаго спирта, черезъ 20—30 минутъ, объемистый, бѣлый осадокъ хлорокиси виниловой ртути

$C_2H_3O\overset{I}{Hg}.HgO.HgCl_2$. Отфильтрованный осадокъ чернѣетъ при нагрѣваніи съ ѣдкимъ щелокомъ (Arch. d. Pharm. Bd. 27. Heft 21. 1889).

4) При взбалтываніи 10 ccm. эѳира съ 1 ccm. свѣжеприготовленнаго раствора іодистаго калія (1 : 20), въ наполненной смѣсью стклянкѣ съ притертою пробкою, не должно происходить желтаго окрашиванія эѳира, зависящаго отъ выдѣленія іода.—Реакція опредѣляетъ присутствіе въ эѳирѣ перекиси водорода (такъ какъ нельзя предполагать о примѣсяхъ хлора, брома, хлорнаго желѣза, вызывающихъ подобную же реакцію). Эѳиръ, содержащій перекись водорода, освобождаетъ іодъ изъ іодистаго калія), освободившійся іодъ окрашиваетъ эѳиръ въ желтый (а крахмальный клейстеръ—въ голубой) цвѣтъ. Для наблюденія за реакціею нельзя оставить смѣсь подъ вліяніемъ непосредственнаго дневнаго свѣта, напр., на окнѣ, такъ какъ въ такомъ случаѣ легко могутъ образоваться перекись водорода и виниловый спиртъ (см. свойства).

Сохраненіе. Ради своей летучести, эѳиръ сохраняется въ хорошо закупоренныхъ стклянкахъ изъ толстаго стекла и обвязанныхъ лайкою, въ прохладномъ мѣстѣ и, въ виду того, что иногда имъ злоупотребляютъ какъ охмѣляющимъ напиткомъ, по распоряженію правительства, подъ замкомъ (списокъ А.), чтобы препятствовать безконтрольной торговлѣ имъ въ лавкахъ и питейныхъ заведеніяхъ (см. примѣненіе).

Такъ какъ эѳиръ при всякомъ, даже самомъ незначительномъ, повышеніи температуры довольно сильно расширяется, то стклянки должны наполняться имъ не болѣе, чѣмъ до $^5/_6$ объема и имѣть такую величину, чтобы, наполненныя эѳиромъ, не были очень тяжелыми. Также слѣдуетъ пріучать себя переливать эѳиръ изъ одной стклянки въ другую не иначе, какъ при помощи воронки.

По предписанію фармакопеи эѳиръ долженъ сохраняться также отъ дѣйствія свѣта, слѣдовательно, въ аптечномъ помѣщеніи въ штанглазахъ изъ темнаго стекла.

Запасъ держится въ подвалѣ въ особомъ, защищенномъ отъ свѣта, помѣщеніи.

Переливаніе эѳира никогда не должно производиться при огнѣ, даже при фонарѣ, въ какомъ бы разстояніи онъ не находился. Вслѣдствіе того является необходимымъ, чтобы подвалъ, въ которомъ сохраняется эѳиръ, получалъ достаточно свѣта черезъ окна.

Если случается, что болѣе значительныя количества эѳира (въ случаѣ лопнувшей стклянки и пр.) разливались въ помѣщеніи, то слѣдуетъ стараться, произвести сквозной вѣтеръ, отворяя двери и окна, чтобы ускорить испареніе эѳира и удаленіе паровъ. Но такъ какъ смѣсь эѳирныхъ паровъ съ воздухомъ взрываетъ съ значительною силою, то и послѣ улетучиванія эѳира можно входить съ огнемъ въ помѣщеніе, которое было наполненное эѳирными парами, только тогда, когда уже совсѣмъ не слышится запаха эѳира.

При отпускѣ эѳира всегда обращаютъ вниманіе покупателя на огнеопасность товара.

Самымъ подходящимъ временемъ для покупки эѳира слѣдуетъ считать холодное время года, такъ какъ при низкой температурѣ упругость эѳирныхъ паровъ, т. е. давленіе, которое послѣдніе производятъ на стѣнки сосуда, значительно менѣе, чѣмъ при болѣе высокой температурѣ. Вслѣдствіе этого и случается, что въ лѣтнее время сосуды

(баллоны и пр.) дорогою лопаются, такъ какъ они не въ состояніи, противустоять сильному давленію. При 00° давленіе эѳирныхъ паровъ равняется ртутному столбику въ 138 mm., при 10°—286 mm., а при 20° давленіе доходитъ до 433 mm. Также 1000 объемовъ эѳира при 5° занимаютъ при 20° мѣсто 1020 объемовъ.

Наполненные на холодѣ или полученные извнѣ, при низкой температурѣ, сосуды съ эѳиромъ открываются сейчасъ же при помѣщеніи ихъ въ болѣе теплое мѣсто, и закрываются пробкою слегка, пока все количество не приметъ температуру помѣщенія.

Считаемъ обязательнымъ настоятельно обратить вниманіе на всѣ приведенныя здѣсь мѣры предосторожности. Онѣ не взяты только изъ теоретическихъ соображеній, но составляютъ плодъ многочисленныхъ опытовъ и наблюденій выдающихся спеціалистовъ.

Въ послѣднее время было замѣчено, что эѳиръ, особенно такъ наз. Aether purus, взрывалъ съ значительною силою, при выпариваніи послѣдняго остатка. Schaer предполагаетъ, и не безъ основанія, что взрывы происходятъ вслѣдствіе разложенія находящейся въ эѳирѣ перекиси водорода. Выше было сказано, что послѣдняя образуется въ эѳирѣ подъ дѣйствіемъ свѣта и воздуха, рядомъ съ виниловымъ спиртомъ. Вслѣдствіе этого легко можно случиться, что препаратъ, залежавшійся довольно долго и подвергавшійся въ это время дѣйствію свѣта, содержитъ болѣе значительное количество нежеланныхъ примѣсей, чѣмъ другой, который не былъ подвергнутъ подобному вліянію. Эѳиръ, въ которомъ находятся перекись водорода и виниловый спиртъ, содержитъ также и уксусную кислоту (см. испытаніе).

Чтобы очистить подобный эѳиръ, т. е. освободить отъ упомянутыхъ продуктовъ разложенія, поступаютъ слѣдующимъ образомъ: сперва къ нему прибавляютъ водный растворъ сѣрнистой кислоты или растворъ сѣрнистонатріевой соли съ небольшимъ количестномъ разведенной сѣрной кислоты, взбалтываютъ нѣсколько разъ въ теченіе одного часа, чтобы разрушить перекись водорода. Затѣмъ эѳиръ сливаютъ и освобождаютъ отъ кислоты взбалтываніемъ съ известковымъ молокомъ (нѣсколько разъ повторить въ теченіе сутокъ). Наконецъ, эѳиръ опять сливаютъ съ водной жидкости, послѣдніе остатки его отдѣляютъ помощью раздѣлительной воронки и освобождаютъ отъ воды хлористымъ кальціемъ. Къ слитому съ послѣдняго эѳиру прибавляютъ на каждый kg. около 1 g. фенилгидразина $C_6H_5HN.NH_2$ и ректифицируютъ, наконецъ, изъ водяной бани. Фенилгидразинъ отнимаетъ у эѳира виниловый спиртъ, образуя съ нимъ соединеніе, изомерное этилиденфенилгидразину $C_6H_5HN.NHC_2H_3$, не улетучивающееся съ эѳирными парами.

Очищенный такимъ образомъ эѳиръ, сохраненный въ темномъ мѣстѣ, въ хорошо закупоренныхъ стклянкахъ, соотвѣтствуетъ всѣмъ требованіямъ на чистоту, если онъ только былъ свободенъ отъ спирта.

Примѣненіе. Врачи Jackson и Morton въ Бостонѣ первые пользовались эѳиромъ, какъ анэстезирующимъ средствомъ. Въ фармаціи онъ примѣняется для приготовленія Spiritus aethereus, многихъ тинктуръ, для полученія таннина и проч. Въ ручной продажѣ онъ часто требуется для техническихъ цѣлей, для удаленія жирныхъ пятенъ, для растворенія смолъ при приготовленіи лаковъ. При отпускѣ слѣдуетъ обратить вниманіе на очень легкую воспламеняемость средства.

Эѳиръ представляетъ собою очень важное лѣкарственное начало и употребляется внутрь въ небольшихъ дозахъ во всѣхъ тѣхъ случаяхъ, когда требуется немедленное облегченіе или устраненіе нервныхъ или судорожныхъ явленій. По 10—20

капель pro dosi, по 2—3 g pro die имъ пользуются при конвульсіяхъ, судорогахъ, истерическихъ и нервныхъ припадкахъ, истерическомъ плачѣ, икотѣ, при коллапсѣ холерныхъ судорогахъ, головокруженіяхъ, зависящихъ отъ порока сердца, при астмѣ, грудной жабѣ, однимъ словомъ, имъ поддерживается дѣйствіе другихъ возбуждающихъ средствъ, какъ Valeriana, Castoreum, Camphora, Moschus и проч. — При желчныхъ камняхъ имъ раньше пользовались, хотя и болѣе по теоретическимъ соображеніямъ, на практикѣ онъ въ этомъ случаѣ оказался мало полезнымъ. Эѳира не слѣдуетъ давать въ чистомъ видѣ, но въ смѣси со спиртомъ, тинктурами, сиропомъ и др., потому что, введенный per se, онъ превращается въ желудкѣ въ газъ, вслѣдствіе теплоты тѣла, раздуваетъ желудокъ и кишки и хуже всасывается.

Подкожное примѣненіе эѳира неоднократно было испытано, въ тѣхъ же случаяхъ, гдѣ онъ назначается внутрь. Soltmann, напр., рекомендовалъ 1—2 шприца (0,85—1,5 g.) въ тяжелыхъ стадіяхъ Cholera infantum. При подкожномъ впрыскиваніи на мѣстѣ укола ощущается сильное жженіе, для избѣжанія котораго слѣдуетъ тщательно обмывать водою иглу предварительно наполненнаго шприца, обтереть до суха и, при возможности, смазывать стерилизованнымъ или даже простымъ прованскимъ масломъ.

Какъ мѣстное анэстезирующее, эѳиръ очень часто употребляется при вскрытіи нарывовъ, карбункуловъ, бубоновъ, вообще, при мелкихъ поверхностныхъ операціяхъ. Имъ поливаютъ, опрыскиваютъ помощью пульверизатора то мѣсто, гдѣ предполагается разрѣзъ. Быстро испаряясь, эѳиръ охлаждаетъ, даже замораживаетъ кожу и этимъ заглушаетъ ея чувствительность.

Раньше эѳиромъ часто пользовались вмѣсто хлороформа, какъ анэстезирующимъ средствомъ, основываясь на томъ наблюденіи, что при употребленіи эѳира смертные случаи были рѣже, чѣмъ при пользованіи хлороформомъ.

Что при пользованіи эѳиромъ въ комнатѣ не должно находиться огня, не слѣдуетъ забывать, такъ какъ несоблюденіе этого важнаго правила часто служило причиною несчастныхъ случаевъ.

Эфирные крупинки, Perles d'éther (de Clertan) содержатъ въ чечевицеобразной капсулькѣ по 4—5 капель эѳира. Принятыя внутрь, по 2—3—5 штукъ, онѣ вызываютъ пріятное чувство освѣженія и оживленія.—Во Франціи дѣтямъ даютъ эѳирный сиропъ, состоящій изъ смѣси эѳира и спирта по 5 g. съ сахарнымъ сиропомъ—90 g.

Въ сѣверной Америкѣ и Англіи въ нѣкоторыхъ мѣстностяхъ эѳиромъ пользуются вмѣсто водки и при продолжительномъ употребленіи въ большихъ дозахъ легко вызываютъ въ немъ непреодолимую потребность (этеризмъ) и хроническое отравленіе, съ симптомами, имѣющими много общаго съ бѣлою горячкою. Въ виду того, что этеризмъ началъ распространяться и у насъ, въ нѣкоторыхъ мѣстностяхъ западнаго края, правительствомъ была запрещена торговля эѳиромъ, и отпускъ въ небольшихъ дозахъ производится исключительно изъ аптекъ по рецептамъ врачей.

Чтобы помѣстить эѳиръ въ воду, пользуются спермацетомъ (Cetaceum). 1 ч. спермацета растворяютъ въ 25—30 ч. эѳира, наливаютъ растворъ на воду и взбалтываютъ скоро и сильно въ продолженіе нѣсколько минутъ.

Aether gelatinatus образуетъ прозрачную студенистую массу и получается взбалтываніемъ 1 объема свѣжаго яичнаго бѣлка съ 4 объемами эѳира.

---

46. Aether aceticus.

Naphtha aceti. Уксусный эѳиръ. Essigaether. Aethylacetat. Éther acétique. Naphthe acétique. Acetic ether.

Исторія. Рецептъ для приготовленія уксуснаго эѳира былъ сообщенъ впервые въ 1759 г. графомъ Lauragais, по которому подвергали перегонкѣ равныя части приготовленной изъ яръ-мѣдянки уксусной кислоты и спирта. Въ 1781 году Voigt сообщилъ болѣе раціональную пропись, по которой перегоняли изъ стекляннной реторты 8 ч. уксуснокаліевой соли со смѣсью 3 ч. крѣпкой сѣрной кислоты и 6 ч. спирта. Fiedler пользовался въ 1784 г. для той же цѣли уксусносвинцовою солью. Hermbstädt и Remler приготовили уксусный эѳиръ перегонкою смѣси крѣп-

кой уксусной кислоты и спирта. Возможность образованія уксусной кислоты изъ такой смѣси уже тогда оспаривалъ Scheele, который для совершенія реакціи считалъ необходимымъ присутствіе свободной сѣрной кислоты. Buchholz (1805) и Schulze и Lichtenberg защищали, на основаніи своихъ опытовъ, мнѣніе Scheele'a. Впослѣдствіи перегоняли уксусный эѳиръ изъ обезвоженой уксуснонатріевой соли, которую обливали смѣсью крѣпкой сѣрной кислоты со спиртомъ. Основываясь на ложномъ предположеніи, что уд. вѣсъ уксуснаго эѳира долженъ равняться удѣльному вѣсу этиловаго эѳира, и что это достигается увеличиваніемъ количества спирта при перегонкѣ, въ аптекахъ держали, еще до 1862 года, вмѣсто уксуснаго эѳира, смѣсь послѣдняго со спиртомъ. Въ началѣ 50 годовъ двое аптекарей, Becker и Marsson старались приготовить уксусный эѳиръ соотвѣтственно законамъ химіи и получили препаратъ, уд. вѣсъ котораго превышалъ 0,904. Hager пробовалъ въ 1852—1853 годахъ приготовить уксусный эѳиръ, свободный отъ воды и спирта, примѣняя уксуснонатріевую соль, сѣрную кислоту и спиртъ въ строго-стехіометрической пропорціи, пользуясь съ выгодою для перегонки водяною банею и получилъ уксусный эѳиръ уд. вѣса 0.9043 при 17,5° C.

Приготовленіе. Въ большихъ размѣрахъ приготовленіе укуснаго эѳира производится на химическихъ или спеціальныхъ эѳирныхъ заводахъ. Для этого пользуются предложеннымъ Soubeiran'омъ аппаратомъ для приготовленія эѳира (стр. 238).

Въ спиртномъ резервуарѣ M находится смѣсь изъ равныхъ объемовъ 96%-спирта и 93—94%-уксусной кислоты. Смѣсь течетъ по трубамъ (p, p) въ перегонный кубъ A, въ которомъ находится смѣсь изъ 15 ч. сѣрной кислоты и 6 ч. спирта, нагрѣтая до 130 — 135°. Сосудъ O, употребляемый при производствѣ этиловаго эѳира, обыкновенно удаляется, такъ какъ при пользованіи чистыми матеріалами образуется лишь немного промежуточныхъ продуктовъ, которые впослѣдствіи удаляются взбалтываніемъ (см. ниже). Получается перегонъ, содержащій 90% чистаго уксуснаго эѳира.

Такъ какъ приготовленіе уксуснаго эѳира въ фармацевтической лабораторіи оказывается не безвыгоднымъ, то сообщаемъ здѣсь способъ, провѣренный частыми опытами.

Въ лабораторіи не пользуются смѣсью спирта, уксусной и сѣрной кислотъ, какъ при производствѣ въ большихъ размѣрахъ, а употребляютъ сухую уксуснонатріевую соль, спиртъ и сѣрную кислоту. Изъ всѣхъ упомянутыхъ веществъ требуется, по теоріи, одинаковое число частицъ:

$$\underset{82}{CH_3COO\,Na} + \underset{46}{C_2H_5OH} + \underset{98}{H_2SO_4} = \underset{88}{CH_3COO\,C_2H_5} + H_2O + NaHSo_4$$

Слѣдовательно требуется на 82 ч. безводной уксуснонатріевой соли 46 ч. безводнаго спирта и 98 ч. сѣрной кислоты. Но на практикѣ оказалось, что при употребленіи небольшаго излишка спирта и сѣрной кислоты получается лучшій продуктъ и въ бо́льшемъ количествѣ. На 82 ч. сухой уксуснонатріевой соли берутъ 57,5 ч. безводнаго спирта и 109 ч. сѣрной кислоты 94%=1,836 уд. вѣса. Но нѣтъ надобности употреблять безводный спиртъ, вмѣсто его берутъ спиртъ съ 90—93 вѣсовыми процентами безводнаго (уд. в. 0,822—0,814), въ соотвѣтствующемъ количествѣ. Напр., вмѣсто 57,5 ч. безводнаго спирта слѣдуетъ брать 62,5 ч. 92%-спирта или 63,9 ч. 90%-спирта. Прежде всего освобождаютъ отъ воды уксуснонатріевую соль и приготовляютъ смѣсь спирта съ сѣрною кислотою.

Уксуснонатріевую соль, содержащую не болѣе, чѣмъ слѣды хлора, помѣщаютъ въ чугунный, предварительно тарированный котелъ и нагрѣваютъ надъ маленькимъ огнемъ, постоянно помѣшивая желѣзнымъ шпаделемъ. Уксуснонатріевая соль плавится въ своей кристаллизаціонной водѣ (3 частицы) и кипитъ при 120°, теряетъ совершенно воду при 130°, дѣлается сухою, плавится снова при 319° и разлагается при дальнѣйшемъ нагрѣваніи. На изложенныя свойства слѣдуетъ обратить вниманіе.— Какъ только остатокъ получаетъ кашицеобразный видъ, котелъ снимается съ огня и масса помѣшивается до тѣхъ поръ, пока она не распадется въ блестящій, чешуеобразный порошокъ. Затѣмъ котелъ ставятъ снова на огонь и грѣютъ, помѣшивая, до тѣхъ поръ, пока порошокъ не сдѣлается легкоподвижнымъ и пыльнымъ.

Во время нагрѣванія убѣждаются, не выгнана ли уже вся вода, по временамъ вынимая котелъ. 138—140 ч. кристаллизованной уксуснонатріевой соли даютъ 82—84 ч. сухой; бо́льшее количество показываетъ, что въ ней еще находится вода. При смѣшиваніи пылящагося порошка рабочій долженъ покрывать голову, потому что безводная уксуснонатріевая соль жадно притягиваетъ воду и при томъ склеиваетъ волосы (просушенная надъ H_2SO_4 уксуснонатріевая соль не отличается этимъ свой-

ствомъ). Сплавленіе сухой соли не только оказывается лишнимъ, но напротивъ того, даже вреднымъ, потому что послѣ этого пришлось бы ее порошковать, а въ такомъ видѣ она гораздо труднѣе пропитывается кислотною смѣсью, чѣмъ просушенный порошокъ. 82 ч. порошка всыпаютъ, еще горячимъ, въ колбу съ длинною шейкою, закрываютъ тщательно и оставляютъ на сторонѣ.

Чтобы при смѣшиваніи спирта съ сѣрною кислотою избѣгать потери перваго, и чтобы не лопнулъ сосудъ, отвѣшиваютъ въ объемистую стклянку нужное количество спирта, вставляютъ на стклянку стеклянную воронку, въ отверстіи которой находится стеклянная палочка или трубочка (послѣдняя должна подниматься выше края воронки) и вливаютъ въ воронку отвѣшенное количество сѣрной кислоты. Такъ какъ стеклянная палочка только отчасти закрываетъ отверстіе воронки, то кислота протекаетъ въ спиртъ мимо палочки по каплями и собирается на днѣ стклянки, при чёмъ не замѣчается почти никакого повышенія температуры. Черезъ 1 — 2 часа стклянку медленно взбалтываютъ, чтобы произвести полное смѣшеніе спирта съ кислотою. Смѣсь оставляется на 1—2 дня, для образованія этилосѣрной кислоты.

По окончаніи описанныхъ, предварительныхъ операцій, колбу съ солью вставляютъ на соломенный кружокъ въ котелъ, въ который наливаютъ холодную воду. При помощи воронки вливаютъ спиртокислотную смѣсь очень медленно въ колбу, по возможности въ средину соли. При этомъ слѣдуетъ тщательно избѣгать всякаго нагрѣванія выше 25—30°. Какъ только температура начинаетъ подниматься, то сейчасъ-же прекращаютъ прибавленіе кислоты и стараются колбу охладить. Колба должна наполняться только до $^3/_4$, ее закрываютъ пробкою, въ которой находится возможно широкая пароотводная трубка, согнутая въ уголъ 70° и соединенная съ холодильникомъ Либиха. Для замазки пробки и трубки употребляютъ льняную муку съ водою. По установкѣ аппарата водяная баня нагрѣвается, вначалѣ медленно, подъ конецъ до кипѣнія. Перегонъ собирается въ объемистой стклянкѣ съ узкимъ горлышкомъ, которая подставляется подъ холодильникъ въ наклонномъ положеніи и соединяется съ послѣднимъ тѣмъ, что обматываютъ шейку плотно, но не очень крѣпко, мокрою пергаментною бумагою. Подъ конецъ операціи, когда эѳиръ переходитъ уже слишкомъ медленно, пріемникъ удаляется и собирается отдѣльно переходящая послѣдняя часть, какъ состоящая преимущественно изъ разведенной уксусной кислоты. При тщательно произведенной операціи получается около 90 частей изъ вышеуказаннаго количества матеріала. Колба съ длинною шейкою предпочитается такой же съ короткою шейкою или даже ретортѣ, потому что при употребленіи первой примѣшивается къ перегону гораздо менѣе не разложившихся спирта и уксусной кислоты, которые, охлаждаясь въ длинной шейкѣ, стекаютъ обратно въ колбу. Къ оставшейся въ колбѣ, еще теплой соли прибавляютъ достаточное количество теплой воды и помѣшиваютъ иногда, чтобы она растворилась.

Полученный такимъ образомъ уксусный эѳиръ всегда содержитъ незначительныя примѣси уксусной кислоты, спирта и воды. Чтобы освободить отъ послѣднихъ, его сперва взбалтываютъ съ $^1/_4$—$^1/_3$ объема воднаго раствора, состоящаго изъ 20 ч. поваренной соли, 1—2 ч. соды въ 100 ч. воды. Известковое молоко, или слабый растворъ ѣдкаго натра не годятся для нейтрализованія, потому что послѣдніе разлагаютъ уксусный эѳиръ. Также оказывается менѣе выгоднымъ взбалтываніе съ чистой водою, чѣмъ съ растворомъ соли, потому что уксусный эѳиръ въ послѣднемъ гораздо труднѣе растворяется, чѣмъ въ водѣ. Взбалтываніе повторяется 2—3 раза со свѣжимъ количествомъ солянаго раствора и производится, лучше всего, въ стклянкѣ, къ которой приспособленъ сифонъ, при помощи котораго сливается плавающій на соляномъ растворѣ эѳиръ (см. рис. 50 на стр. 240).

Послѣдніе остатки отдѣляются отъ воды посредствомъ раздѣлительной воронки. Изъ освобожденнаго отъ спирта и кислоты эѳира слѣдуетъ теперь удалить воду, потому что въ присутствіи послѣдней эѳиръ гораздо легче разлагается (дѣлается кислымъ), чѣмъ въ безводномъ состояніи. Удаленіе воды удается легче всего взбалтываніемъ съ свѣже-прокаленнымъ простымъ поташемъ. Имъ же превращается въ пригодное состояніе уксусный эѳиръ, прокисшій во время сохраненія. Хлористаго кальція нельзя употреблять для той же цѣли потому, что уксусный эѳиръ (равно какъ и спиртъ) образуетъ съ $CaCl_2$ химическое соединеніе (см. Liebig. Annalen 30 p. 144). Уксусный эѳиръ помѣщаютъ въ сухую бутыль, прибавляютъ 10% вѣса эѳира свѣже-прокаленнаго поташа, который, разумѣется, уже остылъ и оставляютъ на 2—3 дня, иногда взбалтывая. Просушенный эѳиръ сливается съ осырѣвшаго поташа въ колбу (здѣсь можно употреблять и реторту) и перегоняется медленно въ водяной банѣ. Остатокъ, переходящій самымъ послѣднимъ, собирается отдѣльно, потому что онъ всегда содержитъ болѣе спирта и воды, чѣмъ остальная часть перегона.

Въ химической лабораторіи Московскаго Университета проф. В. Марков-

никова былъ выработанъ Е. Эгизомъ (Журн. Р. Хим. Общ. 1874. I p. 51) способъ непрерывнаго образованія уксуснаго эѳира дѣйствіемъ сѣрной кислоты на смѣсь уксусной кислоты со спиртомъ. Эгизъ нагрѣвалъ въ колбѣ 10 g. сѣрной кислоты до 130—140° и прибавлялъ медленно смѣсь крѣпкой уксусной кислоты съ 93%-спиртомъ въ стехіометрической пропорціи. Получилось 232 g. уксуснаго эѳира, послѣ чего способность сѣрной кислоты, произвести этерификацію, осталась неизмѣненною. Способъ этотъ, въ виду своей простоты, такъ какъ онъ не требуетъ предварительнаго приготовленія уксуснонатріевой соли, заслуживаетъ полнаго вниманія фабрикантовъ. Имъ же и пользуются большею частію на практикѣ (см. выше).

Такъ какъ уксусный эѳиръ легко воспламеняется, то при приготовленіи его и при манипуляціяхъ съ нимъ требуются извѣстныя мѣры предосторожности.

Теорія. Образованіе уксуснаго эѳира основывается, согласно описанному способу приготовленія, на взаимодѣйствіи этилосѣрной кислоты и уксуснонатріевой соли. Первая образуется при смѣшиваніи сѣрной кислоты со спиртомъ при отщепленіи воды:

$$\underset{\text{сѣрная кислота}}{H_2SO_4} + \underset{\text{спиртъ}}{C_2H_5.OH} = \underset{\text{этилосѣрная кислота}}{C_2H_5HSO_4} + \underset{\text{вода.}}{H_2O}$$

При дѣйствіи этилосѣрной кислоты на уксуснонатріевую соль образуется первичная (кислая) сѣрнонатріевая соль и уксусный эѳиръ:

$$\underset{\text{этилосѣрная кислота}}{C_2H_5HSO_4} + \underset{\text{уксуснонатріевая соль}}{CH_3COONa} = \underset{\substack{\text{первичная}\\ \text{сѣрнонатріевая соль}}}{NaHSO_4} + \underset{\text{уксусный эѳиръ.}}{CH_3COOC_2H_5}$$

Уксусный эѳиръ принадлежитъ къ ряду химическихъ соединеній, имѣющихъ названіе „сложныхъ эѳировъ“ или „эстеровъ“. Они отличаются въ своемъ составѣ отъ „простыхъ“ и „смѣшанныхъ эѳировъ“ (см. эѳиръ, стр. 242) тѣмъ, что не содержатъ, какъ послѣдніе, два одноатомныхъ спиртныхъ радикала (алкила), соединенныхъ съ однимъ атомомъ кислорода, но состоятъ изъ одного или нѣсколько спиртныхъ радикаловъ (алкиловъ), соединенныхъ съ остаткомъ какой нибудь одно- или многоатомной кислоты (ациломъ).

Такъ какъ уксусная кислота принадлежитъ къ одноосновнымъ кислотамъ, то отъ нее получаются только нейтральные эстеры, къ которымъ принадлежитъ и уксусный эѳиръ.

Сложные эѳиры (эстеры), нейтральные и кислые, отличаются въ химическомъ отношеніи отъ настоящихъ эѳировъ тѣмъ, что отъ дѣйствія ѣдкихъ щелочей они разлагаются на соотвѣтствующую кислоту и спиртъ. При обработкѣ, напр., уксуснаго эѳира ѣдкимъ кали получается уксуснокаліевая соль и этиловый спиртъ:

$$\underset{\text{уксусный эѳиръ}}{CH_3COOC_2H_5} + \underset{\text{ѣдкій кали}}{KOH} = \underset{\text{уксуснокаліевая соль}}{CH_3COOK} + \underset{\text{этиловый спиртъ.}}{C_2H_5.OH}$$

Указаннымъ свойствомъ пользуются для опредѣленія присутствія уксуснаго эѳира.

Для образованія уксуснаго эѳира изъ уксусной кислоты и спирта (см. фабричное приготовленіе) требуется, кромѣ указанныхъ, еще присутствіе какой нибудь болѣе крѣпкой кислоты, напр., здѣсь—сѣрной кислоты. При этомъ обмѣняетъ уксусная кислота H-атомъ своей COOH-группы на этилъ C_2H_5 образовавшейся этилосѣрной кислоты, и при образованіи уксуснаго эѳира освобождается сѣрная кислота, которая съ новымъ количествомъ спирта опять соединяется въ этилосѣрную кислоту и т. д.

$$\underset{\text{этилосѣрная кислота}}{C_2H_5HSO_4} + \underset{\text{уксусная кислота}}{CH_3COOH} = \underset{\text{уксусный эѳиръ}}{CH_3COOC_2H_5} + \underset{\text{сѣрная кислота.}}{H_2SO_4}$$

Свойства. Уксусный эѳиръ образуетъ прозрачную, безцвѣтную, весьма подвижную, совершенно летучую и легко воспламеняющуюся жидкость пріятнаго, освѣжающаго запаха. Удѣльный вѣсъ колеблется между 0,900 и 0,904; препаратъ кипитъ при 74—76° С. Сообщенія о точкѣ кипѣнія и уд. вѣсѣ расходятся не только въ различныхъ фармакопеяхъ, но и въ разныхъ учебникахъ химіи, такъ что опредѣленіе этихъ послѣднихъ не можетъ имѣть рѣшающаго значенія при опредѣленіи доброкачественности препарата. Уксусный эѳиръ растворяется въ 17 ч. воды при 15°. При взбалтываніи съ водою онъ поглощаетъ $^1/_{28}$ ч. воды. Со спиртомъ, эѳиромъ и хлороформомъ онъ смѣшивается во всѣхъ пропорціяхъ. Подъ дѣйствіемъ воздуха образуется уксусная кислота; если смачиваютъ синюю лакмусовую бумагу уксуснымъ эѳиромъ, то бумага краснѣетъ не сейчасъ, а только къ концу испаренія эѳира, когда эѳирные пары болѣе не препятствуютъ доступу воздуха. Покраснѣвшая такимъ образомъ бумага дѣлается черезъ нѣкоторое время опять синею—послѣ испаренія уксусной кислоты. Уксусный эѳиръ горитъ несвѣтящимъ, коптящимъ пламенемъ, распространяя кислый запахъ и оставляя остатокъ съ кислою реакціею (уксусную кислоту). Ѣдкія щелочи разлагаютъ уксусный эѳиръ уже на холодѣ, углекислыя соли щелочныхъ металловъ подобную реакцію производятъ при нагрѣваніи, образуя уксуснокислую соль и спиртъ. Изъ водныхъ растворовъ уксусный эѳиръ выдѣляютъ уксуснокаліевая соль, хлористый натрій и другія нейтральныя соли. Въ абсолютно чистомъ уксусномъ эѳирѣ растворяется металлическій натрій безъ выдѣленія газа, образуя уксуснонатріево-уксуснокислый эѳиръ $CH_3 . CO . CHNa . COOC_2H_5$, при пропусканіи хлора въ уксусный эѳиръ, получаются различные продукты замѣщенія (см. Schillerup, Ann. d. Chem. III p. 129).

Испытаніе. 1) Для испытанія на свободную кислоту опускаютъ влажную синюю лакмусовую бумагу въ эѳиръ, при чемъ бумага не должна краснѣть сейчасъ же послѣ обмачиванія, между тѣмъ какъ послѣ испаренія, даже хорошаго эѳира, лакмусовая бумага всегда краснѣетъ. Если красная окраска бумаги черезъ 1—2 часа исчезаетъ, и выступаетъ снова первоначальный синій цвѣтъ, то въ уксусномъ эѳирѣ находится только уксусная кислота, въ противномъ же случаѣ въ немъ имѣются еще другія кислоты.

2) Постороннія, пахучія вещества, преимущественно образовавшіяся разложеніемъ сивушнаго масла, различные посторонніе эѳиры и сивушное масло собственно, узнаются по запаху, который издаетъ бѣлая фильтровочная бумага, пропитанная уксуснымъ эѳиромъ, послѣ испаренія послѣдняго.—На твердыя вещества, растворенныя въ эѳирѣ соли, испытываютъ выпаривая около 5 ccm. уксуснаго эѳира на часовомъ стеклышкѣ, при чемъ примѣси остаются на стеклѣ въ видѣ непрозрачнаго налета.

3) Фармакопея не требуетъ, чтобы препаратъ былъ совершенно свободенъ отъ воды и спирта, потому что не легко удается приготовить его въ такомъ видѣ. Въ общемъ, оффицинальный уксусный эѳиръ содержитъ 98—99% чистаго препарата. Чтобы опредѣлить присутствіе болѣе значительной примѣси воды и спирта, фармакопея указываетъ на удѣльный вѣсъ и предписываетъ испытуемый эѳиръ взбалтывать съ равнымъ объемомъ воды. Уксусный эѳиръ, имѣющій слишкомъ легкій

уд. вѣсъ, можетъ содержать спиртъ и этиловый эѳиръ. Если къ такому препарату прибавляютъ воду, то можно установить требуемый уд. вѣсъ, что иногда и дѣлается съ корыстною цѣлью. Но въ такомъ случаѣ увеличивается объемъ воды болѣе чѣмъ на $^1/_{10}$ ч., допускаемую фармакопеею, при взбалтываніи подобнаго эѳира съ равнымъ объемомъ воды. Способъ испытанія основывается на томъ, что чистый уксусный эѳиръ растворяется въ 17 ч. воды, между тѣмъ какъ 28 ч. эѳира растворяютъ 1 ч. воды. Слѣдовательно, если смѣшивать 100 ч. абсолютно чистаго уксуснаго эѳира съ 100 ч. воды, то получится послѣ отстаиванія 106 ч. воды, содержащей эѳиръ. Присутствіе слѣдовъ спирта увеличиваетъ растворимость эѳира въ водѣ въ значительной степени, почему и фармакопея допускаетъ лишь такое количество спирта, чтобы объемъ воднаго слоя увеличивался на 0,1 а не болѣе, вмѣсто—0,06, какъ отъ чистаго эѳира.

Взбалтываніе уксуснаго эѳира съ водою производится въ градуированной трубочкѣ (рис. 51). Нижняя часть трубочки до 0, имѣетъ совершенно такой же объемъ, какъ та часть, которая находится между 0—10. До 0 наполняютъ трубочку нерегнанною водою, отъ 0 до 10 уксуснымъ эѳиромъ. Верхній уровень воды въ цилиндрѣ образуетъ вогнутость, которая при прибавленіи эѳира превращается въ плоскость. По этому наливаютъ въ цилиндръ столько воды, чтобы черточка 0 разрѣзывала верхній край воды посрединѣ углубленія. Затѣмъ прибавляютъ нѣсколько капель уксуснаго эѳира и при помощи капельницы еще столько воды, чтобы поверхность воды равнялась 0—черточкѣ. Теперь прибавляютъ уксусный эѳиръ, до 10—черточки, закрываютъ отверстіе пальцемъ и взбалтываютъ крѣпко и продолжительно. Черезъ нѣкоторое время покоя обѣ жидкости раздѣляются и нижній, водный слой не долженъ занимать болѣе 11 объемовъ, или верхній, эѳирный слой не менѣе 9 объемовъ. Наконецъ прибавляютъ еще 5—10 капель синей лакмусовой настойки и смѣшиваютъ осторожно. Въ отсутствіи свободныхъ кислотъ нижній, водный слой окрашивается въ синій цвѣтъ, въ противномъ случаѣ—въ красный. Черезъ нѣсколько времени, впрочемъ, синій цвѣтъ переходитъ въ красный, потому что растворенный въ водѣ эѳиръ очень скоро разлагается.

4) Если уксусный эѳиръ содержитъ органическія примѣси, какъ сивушное масло и его производныя, а также и экстрактивныя вещества изъ пробокъ и т. п., то при наливаніи на сѣрную кислоту получается на мѣстѣ прикосновенія бурое кольцо.—Въ сухую, чистую пробирную трубочку, которую лучше всего выполаскивать предварительно сѣрною кислотою, наливаютъ около 5 ccm. уксуснаго эѳира. Затѣмъ, прибавляютъ при помощи пипетки такой же объемъ сѣрной кислоты, прижимая отверстіе пипетки къ стѣнкѣ трубочки, въ разстояніи около 0,5—1,0 cm. надъ поверхностью эѳира. Жидкости, образующія два слоя, оставляютъ въ покоѣ и наблюдаютъ въ теченіе $^1/_2$ часа могущія произойти измѣненія.

Сохраненіе. Уксусный эѳиръ, хотя менѣе летучій и огнеопасный, сохраняется съ такою же тщательностью, какъ этиловый эѳиръ, а именно, въ прохладномъ и тепломъ мѣстѣ, въ хорошо закупоренныхъ стеклянныхъ. Если онъ со-временемъ принялъ кислую реакцію, то его взбалтываютъ съ поташомъ (см. выше) и ректифицируютъ.

Оказалось выгоднымъ помѣстить въ штанглазъ 3—4 кристаллика виннокаліевой соли и каждый разъ передъ употребленіемъ эѳиръ взбалтывать. Совершенно свободный отъ воды уксусный эѳиръ сохраняется отлично, даже нѣсколько лѣтъ, въ совершенно наполненныхъ, хорошо закупоренныхъ стклянкахъ, въ мѣстѣ, защищенномъ отъ дневнаго свѣта.

Примѣненіе. Внутрь употребляли раньше уксусный эѳиръ въ тѣхъ же случаяхъ, въ которыхъ теперь пользуются этиловымъ эѳиромъ, по 10 — 30 капель на пріемъ. Наружно имъ пользуются для лѣченія каріозныхъ зубовъ отъ боли (по нѣсколько капель съ ватою), въ видѣ понюхиваній при нервныхъ головныхъ болях, истерическихъ припадкахъ, обморокахъ, судорогахъ и т. д. Въ ручной продажѣ уксусный эѳиръ отпускается или въ чистомъ видѣ или разбавленный спиртомъ (1 : 1) подъ названіемъ Spiritus acetico-aethereus или Spiritus Aetheris acetici. Такая смѣсь предохраняется отъ прокисанія тѣмъ, что держатъ въ ней кристалликъ виннокаліевой соли.

Ether acetique alcoolisé, Liquor anodynus vegetalis представляетъ такую же смѣсь изъ равныхъ частей спирта и уксуснаго эѳира.

*47. Aether phosphoratus.

Эѳирный растворъ фосфора. Phosphoraether.

Rp. Phosphori partem unam 1
Spiritus Vini rectificatissimi 90%, partes viginti quatuor 24
Aetheris partes quadraginta octo 48

Фосфоръ обливается спиртомъ, стклянка ставится въ горячую воду для расплавки фосфора, послѣ чего жидкость взбалтывается до тѣхъ поръ, пока фосфоръ не превратиться въ зернистый порошокъ. Затѣмъ остывшій спиртъ сливается, порошокъ фосфора промывается нѣсколько разъ небольшими количествами эѳира и въ продолженіе часа взбалтывается съ 48 ч. чистаго эѳира. На другой день растворъ фосфора сливается съ нерастворившейся его части и разливается въ небольшія стклянки (емкостью въ 10 g), которыя хорошо закупориваются и обвязываются пузыремъ.

Эѳирный растворъ фосфора безцвѣтенъ и прозраченъ, имѣетъ фосфорный и эѳирный запахъ. Въ темномъ мѣстѣ и въ прикосновеніи съ воздухомъ выдѣляются свѣтящіе пары, при чемъ фосфоръ окисляется. Отъ огня быстро воспламеняется со взрывомъ.

Въ 200 ч. эѳирнаго раствора заключается около одной части фосфора (0,5%).

Растворъ фосфора въ эѳирѣ приготовляется въ возможно небольшомъ количествѣ и сохраняется въ прохладномъ мѣстѣ подъ замкомъ (списокъ А.).

Высшій однократный пріемъ: 4 капли = 0,25 g.
Высшій суточный пріемъ: 20 капель = 1,25 g.

Къ предписанію фармакопеи можно прибавить слѣдующее: фосфоръ превращаютъ въ мелкій, зернистый порошокъ, взбалтываніемъ съ теплымъ спиртомъ, 45° С. Въ такомъ измельченномъ видѣ онъ легче растворяется въ эѳирѣ. При самомъ тщательномъ сохраненіи препаратъ держится всего только нѣсколько мѣсяцевъ, и такъ какъ онъ очень рѣдко требуется, то слѣдовало бы его приготовлять ex tempore, тѣмъ болѣе, что при взбалтываніи фосфора съ эѳиромъ въ продолженіе 1 часа уже достигается предѣлъ растворимости. Стклянку ставятъ въ холодную воду и осторожно сливаютъ съ нерастворившагося фосфора около половины совершенно остывшаго эѳирнаго раствора. При подобныхъ условіяхъ эѳиръ растворяетъ около 1% фосфора, такъ что получится препаратъ, содержащій предписанные фармакопеею 0,5% фосфора.

Препаратъ назначенъ представлять удобно примѣняемую форму элементарнаго фосфора, но въ виду своего неопредѣленнаго состава крайне рѣдко прописывается.

---

48. Aethylum bromatum.

Aether hydrobromatus s. hydrobromicus s. bromatus. Бромистый этилъ. Монобромэтанъ. Aethylbromid. Bromaethyl. Bromwasserstoffaether. Bromure d'Ethyle. Aethyle bromate.

Исторія. Бромистый этилъ приготовилъ впервые Serullas въ 1827 г.; впослѣдствіи его изслѣдовали основательно Regnault, Löwig и др. Около 1849 г. его стали горячо рекомендовать какъ Anaestheticum. Преимущественно интересовались имъ Tournville и Nunnely во Франціи и Америкѣ, но непріятныя побочныя явленія препятствовали его распространенію, особенно въ Германіи, до тѣхъ поръ, пока въ 1887 г. Langgaard'у не удалось доказать, что непріятныя побочныя явленія принадлежатъ только препарату, приготовленному изъ бромистаго фосфора, и что препаратъ, полученный изъ бромистаго калія и этилосѣрной кислоты, совершенно свободенъ отъ упомянутыхъ побочныхъ дѣйствій. Langgaard рекомендовалъ прописъ французской фармакопеи, которую затѣмъ и помѣстили въ послѣднее изданіе германской. Наша фармакопея не сообщаетъ прописи, дозволяя этимъ пріобрѣсти препаратъ у дрогистовъ.

Приготовленіе. Въ самомъ началѣ, какъ онъ сталъ извѣстнымъ, бромистый этилъ служилъ исключительно для органическихъ синтетическихъ работъ и его готовили для названной цѣли по слѣдующему рецепту:

10 ч. аморфнаго фосфора обливаютъ въ объемистой колбѣ 60 ч. 95%-спирта и къ смѣси прибавляютъ, взбалтывая и тщательно охлаждая, мало-по-малу 60 ч. брома по каплямъ, при помощи воронки съ краномъ. По окончаніи реакціи отгоняютъ въ водяной банѣ, насыщаютъ въ перегонѣ кислоту, прибавляя къ нему растворъ соды, промываютъ взбалтывая нѣсколько разъ съ водою, удаляютъ воду хлористымъ кальціемъ и ректифицируютъ, наконецъ, въ водяной банѣ.

По описанному способу получается при дѣйствіи брома на фосфоръ, пятибромистый фосфоръ PBr_5, который, соединяясь съ присутствующимъ въ смѣси этиловымъ спиртомъ, образуетъ фосфорную кислоту и бромистый этилъ:

$$5[C_2H_5OH] + PBr_5 = H_3PO_4 + H_2O + [C_2H_5Br].$$

спиртъ — пятибромистый фосфоръ — фосфорная кислота — бромистый этилъ.

До 1887 г. пользовались для терапевтическихъ цѣлей, по крайней мѣрѣ въ Германіи и у насъ, запасомъ бромистаго этила, приготовленнаго по описанному способу. Послѣ сообщенія Langgaard'а дѣло приняло другой оборотъ, и въ скоромъ вре-

мени Traub указывалъ на то, что препараты, приготовленные изъ фосфора, нерѣдко содержатъ органическія соединенія сѣры и мышьяка (образующіяся изъ примѣсей сѣры и мышьяка въ фосфорѣ), присутствіемъ которыхъ и объяснились замѣченныя ранѣе непріятныя побочныя дѣйствія.

Впослѣдствіи были предъявлены компетентными лицами требованія, чтобы бромистый этилъ, назначенный для медицинскаго употребленія, былъ приготовленъ по прописи французской фармакопеи, рекомендованной Langgaard'омъ. Послѣднее изданіе германской фармакопеи присоединилось къ справедливому требованію и сообщило надлежащую пропись.

Приготовленіе бромистаго этила по германской фармакопеѣ. Сперва приготовляютъ смѣсь изъ 240 g. сѣрной кислоты и 140 g. спирта, уд. в. 0,816, т. е. 95% по объему. Смѣшеніе производится такъ, что въ колбу съ не очень толстыми стѣнками вливаютъ сперва 140 g. спирта и, взбалтывая колбу, сразу прибавляютъ большую часть сѣрной кислоты къ спирту (но не наоборотъ!). Хотя при этомъ и происходитъ значительное нагрѣваніе (приблизительно до 105°), но не представляется ни малѣйшей опасности, такъ какъ спиртъ сейчасъ-же соединяется съ сѣрною кислотою въ этилосѣрную кислоту, которая при 100° не летуча, а разлагается только при 140° — испаренія спирта при такихъ условіяхъ нечего опасаться. Остальную сѣрную кислоту прибавляютъ тутъ же, послѣ взбалтыванія. Но надо замѣтить, что подобный способъ примѣнимъ только при смѣшеніи небольшихъ

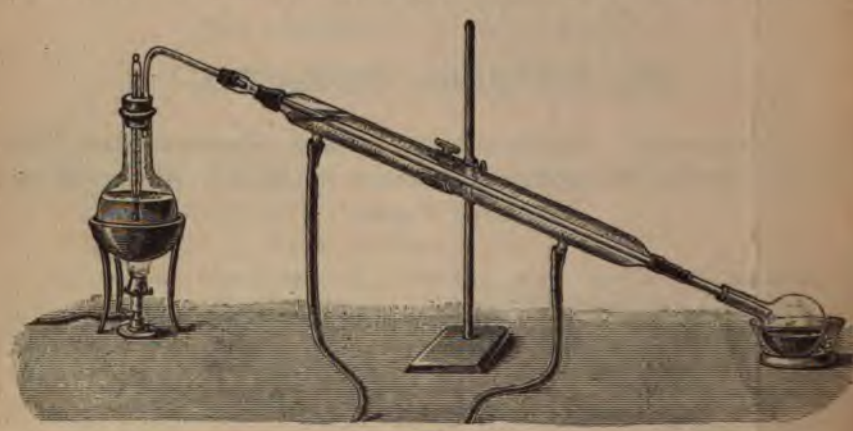


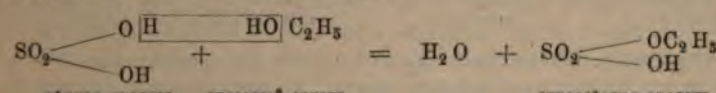
Рис. 52.

количествъ. Въ болѣе значительныхъ размѣрахъ смѣшеніе производится обычнымъ путемъ, т. е. постепеннымъ прибавленіемъ сѣрной кислоты къ спирту, Когда смѣсь остыла до температуры воздуха, ее помѣщаютъ въ круглую колбу, около одного литра емкости, и прибавляютъ медленно 240 g. крупно истолченнаго бромистаго калія, при постоянномъ взбалтываніи, причемъ особыхъ мѣръ предосторожности не требуется. Колбу вставляютъ въ песчаную баню, наполненную сухимъ и просѣяннымъ пескомъ, закрываютъ пробкою, содержащею согнутую газоотводную трубку и соединяютъ послѣднюю съ холодильникомъ Либиха. Пріемникомъ служитъ колбочка, которая погружена въ чашку со льдомъ, чтобы препятствовать испаренію очень летучаго бромистаго этила. Если имѣется достаточно длинный термометръ, то его можно вставить въ пробку, которою закрывается колба, но ртутный шарикъ долженъ погружаться въ жидкость по крайней мѣрѣ на 2 ссм. За неимѣніемъ такого, обыкновенный термометръ можно помѣстить рядомъ въ песчаную баню. Послѣ устройства аппарата начинаютъ топить песчаную баню. Когда внутренній термометръ показываетъ 100° (въ песчаной банѣ около 130°) начинаютъ выдѣляться газовые пузырьки, при 120° (термометръ въ песчаной банѣ 180°) перегонка находится въ полномъ ходу, при обильномъ выдѣленіи мелкихъ газовыхъ пузырьковъ. Нагрѣваніе регулируется такъ, чтобы внутренній термометръ въ никакомъ случаѣ не превышалъ 140°. Мало-по-малу содержимое колбы начинаетъ пѣниться и къ концу, когда уже перегналось немного жидкости, пѣна начинаетъ переходить въ газоотводную трубочку. Въ такомъ случаѣ колба сейчасъ-же вынимается изъ песчаной бани, причемъ достаточно охлажденія на воздухѣ, чтобы устранить послѣднее неудобство. Перегонъ обыкновенно мутноватъ и имѣетъ желтова-

тый цвѣтъ. Онъ содержитъ, кромѣ бромистаго этила, воду, небольшое количество спирта (образующагося при дѣйствіи воды на этилосѣрную кислоту) и этиловаго эѳира (отъ дѣйствія спирта на этилосѣрную кислоту), далѣе бромистоводородную кислоту и—при небрежномъ веденіи перегонки—сѣрнистую кислоту.—Для удаленія бромистоводородной кислоты взбалтываютъ перегонъ съ такимъ количествомъ (30—40 ccm.) 5% раствора углекаліевой соли, чтобы получилось явнощелочная реакція, даютъ отстояться и взбалтываютъ нижній слой, состоящій изъ бромистаго этила, еще 4 раза, каждый разъ съ равнымъ объемомъ воды, чтобы удалить по возможности избытокъ щелочи, образовавшійся бромистый калій [1]), далѣе спиртъ и эѳиръ [2]).

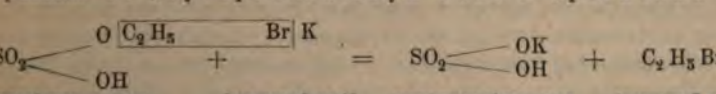
Промытый такимъ образомъ бромистый этилъ отдѣляютъ тщательно отъ воды, при помощи раздѣлительной воронки, помѣщаютъ въ стклянку и прибавляютъ къ нему нѣсколько кусковъ сплавленнаго хлористаго кальція. Препаратъ подвергается дѣйствію хлористаго кальція въ продолженіе сутокъ, причемъ иногда взбалтывается, а послѣ того бромистый этилъ сливаютъ въ достаточно объемистую фракціонную колбу и ректифицируютъ изъ водяной бани. Первую, мутную часть выливаютъ и собираютъ главное количество, перегоняющееся между 38 и 40° С.

Химическій процессъ при приготовленіи бромистаго этила представляется въ слѣдующемъ видѣ: спиртъ и сѣрная кислота образуютъ, отщепляя воду, этилосѣрную кислоту $SO_4H.C_2H_5$.



сѣрная кислота этиловый спиртъ этилосѣрная кислота,

Образовавшаяся этилосѣрная кислота перемѣщается съ бромистымъ каліемъ при нагрѣваніи въ двусѣрнокаліевую соль и бромистый этилъ:



этилосѣрная кислота бромистый калій двусѣрнокаліевая соль бромистый этилъ.

Свойства. Чистый бромистый этилъ образуетъ безцвѣтную, сильно преломляющую лучи свѣта, удобо-подвижную, тяжелую жидкость, пріятно-эѳирнаго, сладковатаго, напоминающаго хлороформъ запаха, и жгучаго вкуса. Реакція нейтральная. Кипитъ при 38—39° и имѣетъ при 15° С. удѣльный вѣсъ = 1,4735 (Scholvien, Thoms).

Подъ дѣйствіемъ свѣта и воздуха бромистый этилъ очень легко разлагается, образуя бромистоводородную кислоту и свободный бромъ, принимая при томъ бурый цвѣтъ. — Такъ какъ бромистый этилъ, содержащій незначительныя количества спирта (1%) или эѳира (3%), гораздо лучше сохраняется, нежели химически чистый препаратъ, то фармакопея допускаетъ къ употребленію бромистый этилъ, содержащій указанныя количества спирта или эѳира. Вышесказанное слѣдуетъ изъ предписанныхъ фармакопеею для препарата точки кипѣнія въ 38—40° и изъ уд. вѣса въ 1,445—1,450. Исключая послѣднія обстоятельства, бромистый этилъ фармакопеи обладаетъ тѣми же свойствами, какъ и чистый препаратъ и такимъ образомъ имѣются здѣсь условія, аналогичныя показаннымъ при хлороформѣ.

---

[1]) Если въ началѣ прибавляютъ только небольшой избытокъ углекаліевой соли, то изъ промывной воды можно приготовить бромистый калій, пригодный впослѣдствіи для приготовленія новой порціи бромистаго этила.

[2]) Чтобы бромистый этилъ совершенно освободить отъ этиловаго эѳира, его взбалтываютъ съ равнымъ объемомъ сѣрной кислоты 60° Bé, причемъ эѳиръ растворяется въ сѣрной кислотѣ. Послѣ сливанія бромистаго этила, который теперь подвергается операціямъ освобожденія отъ кислотъ, промыванія и пр. этиловый эѳиръ можно получить изъ сѣрной кислоты, обрабатывая послѣдній со льдомъ (I. D. Riedel. Герм. прив. 52982).

Въ водѣ бромистый этилъ не растворяется, но въ спиртѣ, эѳирѣ, хлороформѣ, жирныхъ и эѳирныхъ маслахъ растворяется во всѣхъ пропорціяхъ. Подъ дѣйствіемъ свѣта и воздуха препаратъ фармакопеи менѣе легко разлагается, чѣмъ чистый препаратъ, въ темномъ мѣстѣ онъ даже сохраняется довольно хорошо. Хотя бромистый этилъ очень летучъ, но онъ довольно трудно воспламеняется; пары бромистаго этила сгараютъ зеленоватымъ пламенемъ. Какъ не трудно убѣдиться при помощи мокрой синей лакмусовой бумаги и собирая продукты сгаранія, то при этомъ образуется бромистоводородная кислота. Слѣдовательно можно предполагать, что при производствѣ наркоза въ присутствіи открытаго пламени происходятъ тѣ же непріятныя явленія, которыя уже наблюдались неоднократно при хлороформѣ.

Ѣдкія щелочи разлагаютъ бромистый этилъ, при чемъ образуется этиловый спиртъ и бромистый калій, напр.:

$$\underset{\text{бромистый этилъ}}{C_2H_5Br} + \underset{\text{ѣдкій кали}}{KOH} = \underset{\text{бромистый калій}}{KBr} + \underset{\text{этиловый спиртъ.}}{C_2H_5 . OH}$$

Испытаніе. Испытаніе простирается на опредѣленіе точки кипѣнія и удѣльнаго вѣса, далѣе, на опредѣленіе отсутствія бромистоводородной кислоты и веществъ, окрашивающихъ сѣрную кислоту, наконецъ, на опредѣленіе умышленной подмѣси хлороформа.

1) Опредѣленіе точки кипѣнія и удѣльнаго вѣса оказывается въ данномъ случаѣ необходимымъ, такъ какъ только послѣднія даютъ возможность, опредѣлить съ достовѣрностью, что мы имѣемъ дѣло съ бромистымъ этиломъ (бромистый этиленъ C_2H_4Br кипитъ при 129° и имѣетъ уд. вѣсъ = 2,179 при 20° С.), между тѣмъ какъ слишкомъ значительная примѣсь спирта или эѳира замѣтно измѣняетъ точку кипѣнія, а также и удѣльный вѣсъ.

2) Далѣе слѣдуетъ обратить особое вниманіе на запахъ препарата. Послѣдній долженъ быть пріятный, напоминающій хлороформъ, а не противный или острый. Препаратъ съ такимъ запахомъ, легко замѣтнымъ, впрочемъ, для знатока, по всей вѣроятности приготовленъ при помощи бромистаго фосфора и можетъ при извѣстныхъ условіяхъ проявлять свойства сильнаго яда.

3) При взбалтываніи 5 ccm. бромистаго этила съ 5 ccm. сѣрной кислоты, послѣдняя не должна желтѣть въ продолженіе часа. Опытъ производится, лучше всего, въ высокой стклянкѣ изъ бѣлаго стекла, съ притертою пробкою, которую предварительно выполаскиваютъ крѣпкою сѣрною кислотою; смѣсь по нѣсколько разъ взбалтываютъ въ теченіе выше указаннаго времени (1 часа). Сѣрная кислота сама должна быть безцвѣтною, наблюденіе производится надъ листомъ бѣлой бумаги. Въ фармакопеѣ говорится, что сѣрная кислота не должна желтѣть, что слѣдуетъ понимать такъ, что не должно происходить никакого окрашиванія. Чистый бромистый этилъ относится къ крѣпкой сѣрной кислотѣ индифферентно, желтое окрашиваніе могутъ произвести органическія сѣрнистыя соединенія (Traub), происходящія изъ аморфнаго фосфора. Въ присутствіи этиленовыхъ или амиленовыхъ соединеній (послѣднія могутъ происходить отъ амиловаго спирта, а первыя — образоваться во время приготовленія препарата, или попасть въ него случайно) получилось бы болѣе или менѣе интенсивное (желтое или бурое) окрашиваніе.

4) 5 ccm. бромистаго этила и столько же воды сильно взбалтываютъ, водную жидкость сливаютъ и къ ней прибавляютъ 1 каплю раствора азотносеребряной соли, при чемъ тотчасъ же не должно образоваться мути. Какъ видно, реакція имѣетъ цѣлью опредѣлить отсутствіе бромистаго водорода или бромистыхъ щелочей. Она основывается на томъ, что бромистый этилъ въ водѣ не растворяется, и что въ органическихъ соединеніяхъ бромъ, вообще, не даетъ непосредственно [1]) реакціи съ растворомъ азотносеребряной соли. Вызвана ли описанная реакція бромистымъ водородомъ, или бромистыми щелочами, не трудно доказать, выпаривая пробу препарата, при чемъ послѣднія получатся въ остаткѣ. Присутствіе свободной бромистоводородной кислоты можно предполагать при кислой реакціи воды, послѣ взбалтыванія съ нею бромистаго этила. — Муть, появляющаяся черезъ нѣкоторое время, можетъ имѣть причиною разложеніе находящагося въ водѣ, въ газообразномъ видѣ, бромистаго этила, такъ какъ и водный растворъ азотносеребряной соли медленно разлагается съ бромистымъ этиломъ.—Крѣпкій растворъ серебра за то очень легко разлагаетъ бромистый этилъ.

5) Продажный препаратъ легко можетъ содержать умышленную подмѣсь хлороформа, вслѣдствіе чего производится слѣдующая реакція: 1 ccm. бромистаго этила нагрѣваютъ съ 3—4 каплями анилина и 2 ccm. раствора ѣдкаго кали, при чемъ не должно развиваться отвратительнаго запаха изонитрила.

Разложившіеся препараты (напр. побурѣвшіе или имѣющіе кислую реакцію) легко очищаются указаннымъ при приготовленіи способомъ, т. е. взбалтываніемъ съ углекаліевою солью, промываніемъ водою, просушиваніемъ помощью хлористаго кальція и перегонкою. Впрочемъ, не легко будетъ, всегда имѣть въ запасѣ постоянно нейтральный препаратъ.

Сохраненіе. Бромистый этилъ сохраняется въ защищенномъ отъ свѣта мѣстѣ, въ небольшихъ, желтыхъ стклянкахъ. Такъ какъ изъ простыхъ пробокъ легко извлекаются экстрактивныя вещества, послѣ чего препаратъ болѣе не будетъ въ состояніи, выдержать пробу съ сѣрною кислотою, то слѣдуетъ предпочитать стклянки съ притертыми пробками. Стклянки держатся въ прохладномъ мѣстѣ и пробки обвязываются лайкою, чтобы онѣ не выскочили и чтобы не испарялся медленно весь запасъ бромистаго этила. Также и для отпуска берутъ желтыя стклянки. Сохраняется бромистый этилъ съ предосторожностью (списокъ Б).

Дѣйствіе и примѣненіе. Бромистый этилъ представляетъ собою наркотическое средство. При вдыханіи его наступаетъ уже черезъ $^1/_2$ или 1 минуту сонливое состояніе и уничтожается чувствительность. Рефлексъ и напряженіе мышцъ при этомъ не мѣняются. Дальше 10—15 минутъ не удается удержать больнаго подъ наркозомъ и несмотря на дальнѣйшее вдыханіе чувствительность возстановляется. Благодаря такому свойству наркоза бромистый этилъ употребляется только при кратковременныхъ операціяхъ, напр.: при вырываніи зуба, вскрытіи нарыва, выскабливаніи и разсѣченіи фистулъ и др. Для наркоза достаточно 5—30 g. препарата. Преимущество его, сравнительно съ хлороформомъ, состоитъ въ томъ, что онъ, повидимому, менѣе опасенъ и не имѣетъ побочныхъ дѣйствій. Недостатокъ его—кратковременность наркоза. Дурныя послѣдствія отъ наркоза объясняются нечистотою препарата

[1]) При нагрѣваніи, впрочемъ, бромистаго этила со спиртнымъ растворомъ азотносеребряной соли выдѣляется все количество брома въ видѣ желтоватаго бромистаго серебра Ag Br.

(см. приготовленіе). Внутрь его даютъ иногда по 5—10 капель на сахарѣ или въ спиртномъ растворѣ, или въ желатиновыхъ капсулахъ.

Высшій однократный пріемъ: 10 капель=0,625 g.

Врачъ долженъ остерегаться прописывать вмѣсто бромистаго этила ядовитый бромистый этиленъ, фармацевтъ—отпускать послѣдній по не точно написанному рецепту.

49. Agaricinum.

Агарицинъ. Агарициновая кислота. Agaricin. Agaricinsäure. Agaricussäure.

Подъ названіемъ „агарицина“ подразумѣваютъ извѣстную составную часть лиственничной губки, принадлежащей къ грибамъ Polyporus officinalis Fries, seu Agaricus albus seu Boletus Laricis.

Лиственничная губка неоднократно уже служила предметомъ химическихъ изслѣдованій, при чемъ болѣе старшія не давали опредѣленныхъ результатовъ. До послѣдняго времени предполагали въ ней существованіе трехъ веществъ: агарициновой кислоты Fleury, агарицина Schoenbrodt'a и индифферентнаго вещества агарикорезина. E. Jahns опредѣлилъ въ 1883 г., что агарициновая кислота Fleury'a и агарицинъ Schoenbrodt'a не различаются между собою. Въ самое послѣднее время J. Schmieder занимался болѣе подробно названнымъ предметомъ и пришелъ къ слѣдующимъ заключеніямъ:

Петрольнымъ эѳиромъ извлекаются изъ лиственничной губки: небольшія количества мягкой смолы, формулы $C_{15}H_{20}O_4$, 4—6% жирообразнаго вещества, содержащаго агариколъ $C_{10}H_{16}O$ (точка плавленія 223°), фитостеринъ, твердые углеводороды $C_{22}H_{46}$ и $C_{29}H_{34}$, цетиловый спиртъ $C_{16}H_{34}O$, жидкій ароматическій алкоголь $C_9H_{18}O$, жирную кислоту $C_{14}H_{24}O_2$ и рицинолевую кислоту $C_{18}H_{34}O_3$. Если потомъ остатокъ извлекаютъ спиртомъ, то послѣдній растворяетъ четыре смолы, обозначаемыя какъ α-, β-, γ-, δ-смола; въ β-смолѣ находится вещество, называемое агарициномъ.

Приготовленіе. Обрабатывая порошкованную лиственничную губку спиртомъ, до полнаго истощенія губки, получаютъ въ растворѣ 4 смолы. При сгущеніи спиртнаго раствора выдѣляются, при охлажденіи, бѣлыя смолы, а красныя смолы остаются въ растворѣ. Въ бѣлой смоляной массѣ находится агарицинъ, который изъ нея получается, въ довольно чистомъ видѣ, извлеченіемъ теплымъ 60% спиртомъ. Чтобы совершенно очистить, его растворяютъ въ горячемъ спиртѣ и прибавляютъ къ раствору спиртный растворъ ѣдкаго кали. α-смола образуетъ при этомъ растворимую въ спиртѣ каліевую соль, γ-смола вовсе не образуетъ соли, а каліевая соль β-смолы совершенно нерастворима въ безводномъ спиртѣ. — Черезъ нѣкоторое время фильтруютъ, при чемъ α-смола переходитъ въ фильтратъ, остатокъ обрабатываютъ водою и фильтруютъ снова, при чемъ остается нерастворенною γ-смола. Къ водному фильтрату прибавляютъ хлористый барій, вслѣдствіе чего образуется нерастворимая барієвая соль (агарициновой кислоты), которая нагрѣвается съ 30%—спиртомъ и разлагается въ кипящемъ спиртномъ растворѣ разведенною сѣрною кислотою. Изъ еще горячаго фильтрата выдѣляется хорошо кристаллизующійся препаратъ, который получается въ совершенно чистомъ видѣ перекристаллизовываніемъ изъ 30%—спирта.

Свойства. Въ чистомъ видѣ агарицинъ образуетъ совершенно бѣлый, шелковистый, кристаллическій порошокъ, съ слабымъ запахомъ и вкусомъ, состоящій подъ микроскопомъ изъ четырехсторонныхъ пластинокъ. Изъ горячаго хлороформа онъ кристаллизуется въ призмахъ, видимыхъ уже невооруженнымъ глазомъ. Плавится при 140°, образуя желтоватую жидкость; при болѣе сильномъ нагрѣваніи выдѣляются бѣловатые пары, съ кислою реакціею, и агарицинъ обугливается, распространяя

при томъ запахъ жаренаго сала [1]). При калильномъ жарѣ онъ сгараетъ безъ остатка, свѣтящимся пламенемъ. Въ холодной водѣ агарицинъ трудно растворяется, но вода получаетъ при взбалтываніи съ нимъ явно кислую реакцію. При нагрѣваніи съ водою онъ разбухаетъ и растворяется медленно, образуя мутную, сильно пѣнящуюся жидкость, изъ которой при охлажденіи препаратъ опять выдѣляется въ кристаллическомъ видѣ. Растворяется въ 130 ч. холоднаго и 10 ч. горячаго 90% спирта, еще легче въ горячей уксусной кислотѣ, трудно въ эѳирѣ и почти не растворяется въ хлороформѣ. Въ водномъ растворѣ ѣдкихъ щелочей (ѣдкаго натра или кали) агарицинъ разстворяется и образуетъ жидкость, сильно пѣнящуюся при взбалтываніи.

Химическій составъ агарицина опредѣленъ съ достаточною достовѣрностью какъ $C_{16}H_{30}O_5 . H_2O$. При просушиваніи при 80° и даже при сохраненіи надъ сѣрною кислотою выдѣляется одна частица кристаллизаціонной воды. При болѣе высокой температурѣ, чѣмъ 80°, выдѣляется конституціонная вода, при чемъ агарицинъ переходитъ въ ангидридъ $C_{16}H_{28}O_4$.

Въ химическомъ отношеніи агарицинъ представляетъ кислоту, вслѣдствіе чего вѣрнымъ названіемъ его должно служить агарициновая кислота. Она содержитъ двѣ группы карбоксила и представляется, слѣдовательно, какъ двухосновная кислота. Строеніе выражается въ слѣдующей формулѣ:

$$C_{14}H_{27}(OH)\begin{matrix}COOH\\COOH\end{matrix} + H_2O.$$

При окисленіи агарицина дымящеюся азотною кислотою получаются янтарная кислота, уксусная кислота и, по всей вѣроятности, еще масляная кислота.

Изъ солей имѣетъ первенствующее значеніе каліевая соль, характеризованная полнѣйшею нерастворимостью въ безводномъ спиртѣ. Остальныя соли агариціновой кислоты съ щелочами довольно легко растворяются въ водѣ, между тѣмъ какъ соли, происходящія отъ окисловъ тяжелыхъ металловъ, въ большинствѣ случаевъ не растворяются.

Испытаніе. Агарицинъ фармакопеи не представляетъ абсолютно чистую агариціновую кислоту, что уже слѣдуетъ изъ того, что онъ описанъ въ фармакопеѣ какъ бѣлый порошокъ, а не въ кристаллахъ. Точка плавленія чистаго препарата находится при 140°, хотя фармакопея ее опредѣляетъ при 128—129°; передъ опредѣленіемъ ея препаратъ слѣдуетъ хорошо просушить.

Такъ какъ у агарицина отличающихъ реакціи не существуетъ, то тождество и чистоту препарата можно опредѣлить только изъ его физическихъ свойствъ. По преимуществу слѣдуетъ обратить вниманіе на то, что агарицинъ въ холодной водѣ не растворяется, а въ горячей водѣ разбухаетъ и при кипяченіи съ водою растворяется, образуя сильно пѣнящуюся, мутную жидкость [2]). Сверхъ того не лишено значенія, что агарицинъ трудно растворяется въ хлороформѣ.

[1]) По фармакопеѣ, агарицинъ распространяетъ при сгараніи запахъ жженаго сахара. Авторы германскаго комментарія считаютъ это не вѣрнымъ. При испытаніи нѣсколькихъ, достовѣрно чистыхъ препаратовъ, не ощущалось запаха жженаго сахара.

[2]) Безусловно чистые препараты, напр., полученные авторами германскаго комментарія изъ коллекціи профессора Poleck'a и отъ торговаго дома Gehe и С°, давали съ кипящею водою совершенно прозрачные растворы.

Для опредѣленія тождества агарицина можно съ успѣхомъ пользоваться тѣмъ, что онъ не растворяется въ спиртномъ растворѣ ѣдкаго кали, но довольно легко растворяется въ водномъ растворѣ послѣдняго. —0,1 g. агарицина растворяютъ въ 15 ccm. безводнаго спирта и прибавляютъ 10 капель спиртнаго раствора ѣдкаго кали, при чемъ образуется бѣлый осадокъ, растворяющійся въ водѣ.

Описанными свойствами агарицинъ отличается отъ смолъ, которыя къ нему могутъ быть примѣшаны. Огнеупорныя неорганическія вещества остаются при сгараніи, при чемъ незначительный остатокъ получится, по всей вѣроятности, отъ всѣхъ препаратовъ. Фармакопея требуетъ только, чтобы 0,1 g. агарицина не давала вѣсомаго остатка.

Сохраненіе. Сохраняется съ предосторожностью (списокъ Б); отъ дѣйствія свѣта препаратъ не мѣняется.

Дѣйствіе и примѣненіе. Агарицинъ представляетъ начало противупотнаго дѣйствія лиственничной губки, не раздѣляя при этомъ—въ свободномъ отъ другихъ солей состояніи—слабительнаго дѣйствія послѣдней. — Его даютъ по 0,005—0,01 g. противъ ночныхъ потовъ чахоточныхъ, лучше всего въ пилюляхъ съ Pulvis Doveri. Дѣйствіе наступаетъ обыкновенно черезъ 5—6 часовъ, но при подкожномъ впрыскиваніи значительно скорѣе. Послѣднія бываютъ очень болѣзненны.

Высшій однократный пріемъ: $1^1/_2$ грана = 0,1 g.

---

50. Albumen Ovi siccum.

Сухой яичный бѣлокъ. Альбуминъ. Trockenes Hühnereiweiss. Eiweiss. Eieralbumin.

Теоретическія данныя. Подъ названіемъ бѣлковыхъ веществъ, альбуминатовъ, протеиновыхъ веществъ подразумѣваютъ обширную группу тѣлъ, имѣющихъ всестороннее распространеніе въ животномъ и растительномъ организмахъ и состоящихъ изъ углерода, водорода, азота, сѣры и кислорода. Химическій составъ бѣлковыхъ веществъ еще неизвѣстенъ, такъ какъ ихъ изслѣдованіе обставлено значительными трудностями, происходящими отъ того, что данныя вещества не способны кристаллизоваться, при нагрѣваніи легко разлагаются и, сверхъ того, при всѣхъ химическихъ манипуляціяхъ подвергаются столь значительными измѣненіями, что нѣтъ возможности, при этомъ сказать съ достовѣрностью, имѣется ли въ рукахъ еще первоначальное, неизмѣненное вещество, или совершенно другой продуктъ разложенія. Наконецъ, они содержатъ всегда трудно удаляемыя постороннія примѣси (напр. соли), также измѣняющія въ значительной степени свойства изслѣдуемаго вещества.

Ткани животнаго организма состоятъ преимущественно изъ бѣлковыхъ веществъ, частью въ твердомъ видѣ (напр., мышцы), частью въ жидкой формѣ, такъ что животный организмъ можно представить какъ состоящій изъ твердаго альбумината, пропитаннаго жидкимъ бѣлковымъ веществомъ. Соки, т. е. жидкости, находящіяся въ животномъ организмѣ, почти всѣ содержатъ бѣлковину. Свободными отъ бѣлковины, въ нормальномъ состояніи, оказывались до сихъ поръ только моча, желчь, потъ и слезная жидкость.

Равнымъ же образомъ протоплазма растительной клѣтки состоитъ изъ бѣлковины и процессъ ассимиляціи въ цѣльности находится въ зависимости отъ послѣдней, вслѣдствіе чего являются самими богатыми, по содержанію въ нихъ бѣлковыхъ веществъ, тѣ клѣтки, которыя предназначены служить для развитія и жизнедѣятельности растенія, затѣмъ и многія сѣмена.

Способностью преобразовать простыя тѣла въ бѣлковыя вещества, владѣютъ исключительно растенія, а не животныя. Изъ послѣднихъ же травоядныя получаютъ необходимое для нихъ количество бѣлковины непосредственно изъ растительнаго царства, мясоѣдныя запасаются имъ черезъ посредство другихъ животныхъ.

Въ наше время бѣлковыя вещества раздѣляются, прежде всего, на животныя и растительныя, изъ которыхъ послѣднія, впрочемъ, еще мало изслѣдованы. Болѣе подробная классификація была произведена Hoppe-Scyler'омъ и нашла всеобщее распространеніе. Послѣдній различаетъ:

1. Альбумины. Растворяются въ водѣ и не осаждаются сильно разведенными кислотами, углекислыми щелочами, крѣпкими растворами солей. Они осаждаются нагрѣваніемъ до 70—75° С., крѣпкими минеральными кислотами, солями тяжелыхъ металловъ и вышеприведенными общими осадителями. Съ избыткомъ крѣпкихъ минеральныхъ кислотъ они превращаются въ ацидальбумины или синтонины, съ ѣдкими щелочами—въ щелочные альбуминаты или альбуминозы. Такіе альбумины находятся въ природѣ какъ:

a) Сывороточный альбуминъ (серинъ) въ кровяной сывороткѣ, лимфѣ, хилусѣ, молокѣ, серозныхъ транссудатахъ и пр. Не свертывается при взбалтываніи воднаго раствора съ эѳиромъ, но осаждается разведенными кислотами, насыщенными солями ($NaCl$, Na_2SO_4), въ видѣ ацидальбумина.

b) Яичный альбуминъ (альбуминъ фармакопеи) медленно свертывается въ водномъ растворѣ при дѣйствіи эѳира. Крѣпкая соляная кислота производитъ осадокъ. Растворъ въ слабой соляной кислотѣ осаждается большимъ количествомъ воды; осадокъ трудно растворяется въ водѣ.

c) Мышечный альбуминъ, важнѣйшее бѣлковое вещество мышцъ, свертывается уже при 46—47°, мало изслѣдованъ и принадлежитъ, вѣроятно, къ глобулинамъ.

2. Глобулины[1]). Не растворяются въ водѣ, но растворяются въ нейтральныхъ растворахъ (5—10%) солей ($NaCl$, $MgSO_4$, но не въ растворѣ Na_2CO_3) и свертываются при нагрѣваніи до 75°. Растворы въ нейтральныхъ соляхъ осаждаются при разбавленіи большимъ количествомъ воды и при насыщеніи сѣрномагніевою солью.

a) Вителлинъ, бѣлковое вещество, получаемое изъ яичнаго желтка, не осаждается поваренною солью. Возможно крѣпкій растворъ въ 10% растворѣ поваренной соли свертывается при 70—75° С.

b) Міозинъ, бѣлковое вещество мышцъ, легко растворяется въ растворахъ поваренной соли и нашатыря, но выдѣляется при насыщеніи раствора этими солями.

c) Параглобулинъ, фибринопластическое вещество, сывороточный глобулинъ, глобулинъ кровяной сыворотки, не растворяется въ водѣ, легко растворяется въ слабыхъ растворахъ солей. При насыщеніи сѣрномагніевою солью, а также и повторнымъ насыщеніемъ поваренною солью онъ выдѣляется.

d) Фибриногенъ представляетъ ту составную часть крови, которая производитъ свертываніе послѣдней. Причиняетъ вмѣстѣ съ параглобулиномъ и особымъ фибриновымъ ферментомъ выдѣленіе фибрина. Выдѣляется изъ растворовъ при насыщеніи послѣднихъ поваренною солью.

3. Фибрины не существуютъ въ организмѣ въ свободномъ видѣ, а образуются только при свертываніи крови, лимфы, хилуса и пр., въ видѣ вязкой эластичной массы; не растворяются въ водѣ, во влажномъ и еще свѣжемъ состояніи разбухаютъ въ растворахъ солей ($NaCl$, KNO_3) еще болѣе въ разведенныхъ кислотахъ, легко растворяются въ естественномъ и искусственномъ желудочныхъ сокахъ. Свертываются при 75° и тогда трудно растворяются въ желудочномъ сокѣ.

4. Ацидальбумины или синтонины получаются при дѣйствіи сильно разведенной соляной кислоты на альбумины или глобулины, также и при растореніи какого нибудь альбумина въ крѣпкой минеральной кислотѣ, затѣмъ, какъ промежуточные продукты при дѣйствіи пепсина + соляная кислота на растворенныя или свернутыя бѣлковыя вещества, наконецъ, при обработкѣ альбуминовъ или глобулиновъ извѣстными солями металловъ ($FeCl_3$, $HgCl_2$). Они не растворяются въ водѣ и нейтральныхъ растворахъ солей, легко растворяются въ сильно разведенной соляной кислотѣ и въ растворѣ соды и выдѣляются изъ названныхъ растворовъ при осторожной нейтрализаціи, также изъ кислаго раствора при насыщеніи поваренною солью. Ѣдкими щелочами они превращаются въ альбуминаты. Каждому самостоятельному бѣлковому веществу соотвѣтствуетъ, по всей вѣроятности, особый ацидальбуминъ.

---

[1]) Найдены впервые въ кристалликѣ (=globulus) отъ которыхъ они и получили названіе.

При сплавленіи бѣлковыхъ веществъ съ ѣдкимъ кали или натромъ выдѣляется водородъ, одновременно появляется запахъ индола C_8H_7N и скатола C_9H_9N, кромѣ того образуются, рядомъ съ другими продуктами, лейцинъ и тирозинъ.

При нагрѣваніи бѣлковыхъ веществъ происходитъ разложеніе при 130°, они окрашиваются сперва въ желтый, затѣмъ въ бурый, потомъ въ черный цвѣтъ, масса вспучивается и выдѣляются вода, амміакъ, сѣрнистый аммоній, углекислота; при дальнѣйшемъ нагрѣваніи образуются углеводороды, органическія основанія и въ остаткѣ получается трудносгараемый уголь (кровяной или животный уголь). Сильно нагрѣтыя на воздухѣ, бѣлковыя вещества сгараютъ, распространяя запахъ жженыхъ перьевъ и оставляютъ также трудно сгараемый уголь.

Водный растворъ бѣлковыхъ веществъ вращаетъ плоскость поляризаціи влѣво (1°), но способность вращенія различна у различныхъ бѣлковыхъ веществъ.

Реакціи. Всѣ бѣлковыя вещества, въ растворенномъ состояніи, осаждаются:

уксусносвинцовою солью, нейтральною,
" " основною,
азотнортутистою солью,
азотнортутною солью [1]),
трихлоруксусною кислотою,
хлоралгидратомъ,
крѣпкими минеральными кислотами
(преимущественно HNO_3 и HPO_3),
азотносеребряною солью,
сѣрномѣдною солью,
хлорнымъ желѣзомъ,
пикриновою кислотою,
карболовою кислотою,
желѣзистоціанистоводородною кислотою [2]),
желѣзоціанистоводородною кислотою [2]),

Для вызыванія осадка имѣетъ значеніе присутствіе или отсутствіе солей. Такъ напр.: уксусная и ортофосфорная кислоты не осаждаютъ на холодѣ бѣлковыхъ веществъ, но осадокъ является, если одновременно съ кислотами прибавляютъ крѣпкіе растворы поваренной или сѣрнонатріевой солей.—Многія бѣлковыя вещества выдѣляются уже одними крѣпкими растворами солей. Такимъ образомъ крѣпкій растворъ сѣрноамміачной соли осаждаетъ всѣ бѣлковыя вещества, за исключеніемъ пептоновъ.

При сжиганіи бѣлковыхъ веществъ съ натровою известью выдѣляется весь азотъ въ видѣ амміака; этою же реакціею пользуются для количественнаго опредѣленія азота въ бѣлковыхъ веществахъ по способу Kjeldahl'a.

Изъ другихъ реакцій на бѣлковыя вещества приводимъ здѣсь слѣдующія.

1) Съ небольшимъ количествомъ сѣрномѣдной соли и избыткомъ раствора ѣдкаго натра получается синефіолетовый растворъ, который краснѣетъ при нагрѣваніи (біуретовая реакція).
2) Іодный растворъ окрашиваетъ всѣ бѣлковыя вещества, смотря по ихъ концентраціи, въ желтый или бурый цвѣтъ.
3) Миллоновъ реактивъ (см. стр. 71) даетъ при нагрѣваніи розовую окраску. (Розовая окраска производится также и карболовою кислотою и другими веществами).
4) Реактивъ Fröhde (растворъ молибденовай кислоты въ сѣрной кислотѣ) окрашиваетя бѣлковыми веществами въ красивый темноголубой цвѣтъ (вслѣдствіе возстановленія, которое производится также и другими возстановляющими веществами, напр., морфіемъ).
5) Немного сахара и много крѣпкой сѣрной кислоты производятъ въ смѣси съ бѣлковыми веществами интенсивно красное окрашиваніе, которое также получается съ солями желчной кислоты.

Классификація бѣлковыхъ веществъ. По оставленному уже теперь раздѣленію бѣлковыя вещества различали какъ, a) альбумины, свертывающіеся при нагрѣваніи ихъ водныхъ растворовъ, b) казеины, не свертывающіеся при нагрѣваніи, но свертывающіеся подъ вліяніемъ кислотъ и ферментовъ, c) фибрины, извѣстные въ растворимомъ видѣ только въ живомъ организмѣ.

---

[1]) Осадокъ растворяется въ поваренной соли.
[2]) Въ присутствіи уксусной кислоты.

шелковое сито, помѣшивая мягкой кисточкою. Не слѣдуетъ только мѣшать очень сильно, чтобы не образовалась пѣна. Также можно оставлять бѣлокъ на 24—30 часовъ въ прохладномъ мѣстѣ, при чемъ перепонка осаждается.

Прозрачный растворъ бѣлка разливается на плоскія фарфоровыя тарелки, не очень толстымъ слоемъ и высушивается при температурѣ, не превышающей 55°. Просушиваніе должно производиться скоро, чтобы избѣжать гніенія сыраго бѣлка. Сухая масса снимается съ тарелокъ и просушивается еще разъ при комнатной температурѣ. Для выпариванія жидкаго бѣлка можно также пользоваться вакуумъ-аппаратами.

Для удаленія примѣшаннаго желтка помѣщаютъ на фабрикахъ бѣлокъ въ деревянный чанъ, 150 литровъ емкости, имѣющій около дна отверстіе. На 100 литровъ бѣлка прибавляютъ 250 g. уксусной кислоты уд. вѣса 1,04 и 250 g. скипидара, смѣшиваютъ тщательно и оставляютъ въ покоѣ на 24—30 часовъ Скипидаръ поднимается на поверхность жидкости, вмѣстѣ съ остатками желтка, постороннія примѣси собираются на днѣ чана. Осторожно открывая кранъ, можно получить совершенно прозрачную жидкость, которая перерабатывается на первый сортъ бѣлка, между тѣмъ какъ оставшаяся не совсѣмъ прозрачная жидкость даетъ болѣе простой товаръ. Уксуснокислый растворъ нейтрализуется осторожно амміакомъ и высушивается, какъ выше указано. Для фармацевтическихъ цѣлей не слѣдовало бы все таки употреблять подобный препаратъ, хотя онъ и вполнѣ пригоденъ для техническаго примѣненія.

Чтобы получить 1 kg. сухаго альбумина, требуется отъ 250—300 яицъ.

Свойства. Сухой альбуминъ фармакопеи образуетъ желтоватые, аморфные, роговидные, просвѣчивающіе куски, похожіе на аравійскую камедь, или такія же пластинки, или желтоватый крупный порошокъ. Онъ не имѣетъ запаха и опредѣленнаго вкуса. Съ водою даетъ нейтральный мутный растворъ, который получается прозрачнымъ посредствомъ фильтрованія. Въ спиртѣ и эѳирѣ альбуминъ не растворяется. Для полученія воднаго раствора, бѣлокъ обливаютъ водою, имѣющею температуру 40° C., и оставляютъ въ тепломъ мѣстѣ при 30—40°, почащѣ взбалтывая. Что при этомъ температуру тщательно провѣряютъ термометромъ, разумѣется само собою, такъ какъ при нагрѣваніи до 75° бѣлокъ свертывается.

Къ 10 ccm. воднаго раствора бѣлка (1 : 1000) прибавляютъ 10 капель азотной кислоты и нагрѣваютъ осторожно; при этомъ выдѣляются клочки свернутаго бѣлка. Рядомъ съ этой реакціею, приведенною фармакопеею, водный растворъ альбумина даетъ всѣ реакціи, перечисленныя выше для бѣлковыхъ веществъ вообще, а также и для альбуминовъ (стр. 265) въ частности.

Испытаніе. Сухой яичный бѣлокъ имѣетъ свѣтлый, желтоватый цвѣтъ, не имѣетъ запаха и вкуса, и водный растворъ долженъ быть нейтральнымъ. Препараты, имѣющіе темный цвѣтъ, запахъ и ясно выраженный (напр., кислый, щелочной или сладкій) вкусъ, щелочную или кислую реакцію, негодны для фармацевтическихъ потребностей. Съ 20—30 ч. воды онъ долженъ образовать мутный растворъ. Если остаются значительные количества нерастворенными, что не трудно замѣтить опытному глазу, то подобный препаратъ также не можетъ служить для лѣкарственныхъ цѣлей, какъ содержащій частицы перепонокъ, и свертывающійся отчасти при сушкѣ, вслѣдствіе сильнаго нагрѣванія.

При взбалтываніи 10 ccm. раствора бѣлка (1 : 100) съ 5 ccm. раствора карболовой кислоты (1 : 20) и 5 каплями азотной кислоты, весь бѣлокъ свертывается, и отфильтрованная жидкость должна быть прозрачна какъ чистая вода. Если при томъ получается мутный или слизистый фильтратъ, то въ немъ находится, по всей вѣроятности, камедь или декстринъ. Послѣдніе опредѣляются точнѣе при осторожномъ

Синтонинъ собственно получается изъ мышцъ послѣ смерти организма—онъ представляетъ собою ацидальбуминъ міозина.

5. Альбуминаты или альбумиозы получаются при обработкѣ бѣлковыхъ веществъ ѣдкими щелочами. Они растворяются въ разведенныхъ кислотахъ и выдѣляются опять изъ такихъ растворовъ крѣпкими кислотами, а также и нейтральными солями. Въ водѣ они немного растворяются, въ горячемъ спиртѣ—довольно легко.

Молочный казеинъ представляетъ альбуминатъ, находящійся въ коровьемъ молокѣ.

6. Свернутыя бѣлковыя вещества получаются изъ описанныхъ подъ 1—5 растворимыхъ альбуминовъ нагрѣваніемъ, осажденіемъ со спиртомъ и т. д. Они не растворяются въ водѣ, трудно растворяются въ слабыхъ кислотахъ (но разбухаютъ) и въ растворѣ соды. Пепсиномъ + соляная кислота они превращаются сперва въ ацидальбумины, затѣмъ въ пептоны.

7. Гемиальбумозы, альбумозы, пропептоны образуются, какъ переходящія формы между ацидальбуминами и пептонами, при дѣйствіи пептона + соляная кислота на бѣлковыя вещества. Растворяются въ водѣ, легко въ кислотахъ, щелочахъ и соляхъ и не свертываются въ подобныхъ растворахъ при нагрѣваніи до кипѣнія. Они осаждаются уксусною кислотою (или соляною кислотою + желѣзистосинеродистый калій, также и уксусною кислотою, при насыщеніи одновременно солями ($NaCl$, $MgSO_4$). Крѣпкая азотная кислота производитъ осадокъ, который растворяется при нагрѣваніи, окрашиваясь въ желтый цвѣтъ, но снова появляется при остываніи. Даетъ уже на холодѣ біуретовую реакцію.

8. Пептоны представляютъ конечные продукты дѣйствія пепсина въ кисломъ или трипсина въ щелочномъ растворѣ на бѣлковыя вещества, изъ которыхъ они также образуются при гніеніи. Они легко расторяются въ водѣ и не осаждаются ни уксусною кислотою + желѣзистосинеродистый калій, ни уксусною кислотою + поваренная соль, ни азотною кислотою, но осаждаются хлорною ртутью, дубильною кислотою и фосфорновольфрамовою кислотою. Они даютъ Миллоновую и біуретовую реакціи. При нагрѣваніи до 130—140° сухой пептонъ переходитъ въ гемиальбумозу.

9. Амилоидъ образуется при патологическихъ процессахъ въ печени, почкахъ, селезенкѣ, не растворяется въ водѣ, окрашивается іодомъ въ коричневый, и іодомъ съ сѣрною кислотою—въ синій или фіолетовый цвѣтъ.

10. Альбуминоиды. Подъ этимъ названіемъ подразумѣваютъ слѣдующія, сходныя съ бѣлковыми, вещества:

муцинъ (выдѣленія слизистыхъ железъ), нуклеинъ (вещество ядеръ гнойныхъ клѣтокъ, содержитъ фосфоръ), кератинъ, эластинъ (вещество эластичной ткани), коллагенъ (вещество соединительной ткани), глутинъ (костяной клей), хондригеинъ (вещество хрящей), хондринъ (хрящевой клей).

Въ растительномъ организмѣ до сихъ поръ найдены:

1. Растительные альбумины, еще не получены въ чистомъ видѣ, но выдѣляющіеся при нагрѣваніи бѣлыхъ растительныхъ соковъ (напр., при приготовленіи экстрактовъ).
2. Растительные глобулины, очень сходны съ животными глобулинами, но немного растворяются въ водѣ. Глобулинъ тыквы и пара—орѣховъ (Nuces Para) можно получить въ кристаллическомъ видѣ.
3. Растительные фибрины. Сюда относятся такъ наз. клейковинныя вещества (глутенъ-казеинъ, глутенъ-фибринъ, гліадинъ и муцединъ), образующіяся изъ находящихся въ мукѣ глобулиновъ при приготовленіи клейковины.
4. Растительные альбуминаты. Сюда принадлежатъ такъ наз. растительные казеины, напр., легуминъ.
5. Свернутыя растительныя бѣлковыя вещества въ общемъ не отличаются отъ соотвѣтствующей группы животныхъ бѣлковыхъ веществъ.

Подъ названіемъ Albumen Ovi siccum въ фармакопеѣ находится получаемый изъ куриныхъ яицъ яичный альбуминъ.

Приготовленіе. Свѣжія яйца открываютъ осторожно и отдѣляютъ тщательно бѣлокъ отъ желтка. Для удаленія перепонокъ, бѣлокъ пропускаютъ сквозь частое

шелковое сито, помѣшивая мягкой кисточкою. Не слѣдуетъ только мѣшать очень сильно, чтобы не образовалась пѣна. Также можно оставлять бѣлокъ на 24—30 часовъ въ прохладномъ мѣстѣ, при чемъ перепонка осаждается.

Прозрачный растворъ бѣлка разливается на плоскія фарфоровыя тарелки, не очень толстымъ слоемъ и высушивается при температурѣ, не превышающей 55°. Просушиваніе должно производиться скоро, чтобы избѣжать гніенія сыраго бѣлка. Сухая масса снимается съ тарелокъ и просушивается еще разъ при комнатной температурѣ. Для выпариванія жидкаго бѣлка можно также пользоваться вакуумъ-аппаратами.

Для удаленія примѣшаннаго желтка помѣщаютъ на фабрикахъ бѣлокъ въ деревянный чанъ, 150 литровъ емкости, имѣющій около дна отверстіе. На 100 литровъ бѣлка прибавляютъ 250 g. уксусной кислоты уд. вѣса 1,04 и 250 g. скипидара, смѣшиваютъ тщательно и оставляютъ въ покоѣ на 24—30 часовъ Скипидаръ поднимается на поверхность жидкости, вмѣстѣ съ остатками желтка, постороннія примѣси собираются на днѣ чана. Осторожно открывая кранъ, можно получить совершенно прозрачную жидкость, которая перерабатывается на первый сортъ бѣлка, между тѣмъ какъ оставшаяся не совсѣмъ прозрачная жидкость даетъ болѣе простой товаръ. Уксуснокислый растворъ нейтрализуется осторожно амміакомъ и высушивается, какъ выше указано. Для фармацевтическихъ цѣлей не слѣдовало бы все таки употреблять подобный препаратъ, хотя онъ и вполнѣ пригоденъ для техническаго примѣненія.

Чтобы получить 1 kg. сухаго альбумина, требуется отъ 250—300 яицъ.

Свойства. Сухой альбуминъ фармакопеи образуетъ желтоватые, аморфные, роговидные, просвѣчивающіе куски, похожіе на аравійскую камедь, или такія же пластинки, или желтоватый крупный порошокъ. Онъ не имѣетъ запаха и опредѣленнаго вкуса. Съ водою даетъ нейтральный мутный растворъ, который получается прозрачнымъ посредствомъ фильтрованія. Въ спиртѣ и эѳирѣ альбуминъ не растворяется. Для полученія воднаго раствора, бѣлокъ обливаютъ водою, имѣющею температуру 40° С., и оставляютъ въ тепломъ мѣстѣ при 30—40°, почащѣ взбалтывая. Что при этомъ температуру тщательно провѣряютъ термометромъ, разумѣется само собою, такъ какъ при нагрѣваніи до 75° бѣлокъ свертывается.

Къ 10 ccm. воднаго раствора бѣлка (1 : 1000) прибавляютъ 10 капель азотной кислоты и нагрѣваютъ осторожно; при этомъ выдѣляются клочки свернутаго бѣлка. Рядомъ съ этой реакціею, приведенною фармакопеею, водный растворъ альбумина даетъ всѣ реакціи, перечисленныя выше для бѣлковыхъ веществъ вообще, а также и для альбуминовъ (стр. 265) въ частности.

Испытаніе. Сухой яичный бѣлокъ имѣетъ свѣтлый, желтоватый цвѣтъ, не имѣетъ запаха и вкуса, и водный растворъ долженъ быть нейтральнымъ. Препараты, имѣющіе темный цвѣтъ, запахъ и ясно выраженный (напр., кислый, щелочной или сладкій) вкусъ, щелочную или кислую реакцію, негодны для фармацевтическихъ потребностей. Съ 20—30 ч. воды онъ долженъ образовать мутный растворъ. Если остаются значительные количества нерастворенными, что не трудно замѣтить опытному глазу, то подобный препаратъ также не можетъ служить для лѣкарственныхъ цѣлей, какъ содержащій частицы перепонокъ, и свертывающійся отчасти при сушкѣ, вслѣдствіе сильнаго нагрѣванія.

При взбалтываніи 10 ccm. раствора бѣлка (1 : 100) съ 5 ccm. раствора карболовой кислоты (1 : 20) и 5 каплями азотной кислоты, весь бѣлокъ свертывается, и отфильтрованная жидкость должна быть прозрачна какъ чистая вода. Если при томъ получается мутный или слизистый фильтратъ, то въ немъ находится, по всей вѣроятности, камедь или декстринъ. Послѣдніе опредѣляются точнѣе при осторожномъ

наливаніи 5 ccm. спирта на 5 ccm. фильтрата. На мѣстѣ прикосновенія обѣихъ жидкостей не должно появляться бѣлой мути (отъ камеди или декстрина).

Наконецъ, къ 5 ccm. прозрачнаго фильтрата прибавляютъ 1 ccm. раствора іода, при чемъ должно происходить желтое окрашиваніе, а не красное, которое указывало бы на примѣсь декстрина. Выдѣленіе бѣлка при условіяхъ, обозначенныхъ фармакопеею, не всегда происходитъ тотчасъ же; поэтому совѣтуютъ смѣсь раствора съ карболовою кислотою и азотною кислотою крѣпко взбалтывать и передъ фильтрованіемъ оставлять на 5 минутъ въ покоѣ, иначе и хорошій препаратъ можетъ давать мутный фильтратъ.

При накаливаніи бѣлка на платиновой пластинкѣ распространяется проницательный запахъ жженаго азотистаго вещества (напр.: жженыхъ перьевъ, шерсти), при чемъ, при хорошемъ бѣлкѣ, получается не болѣе 5% золы.

Постороннія примѣси, прибавленныя къ бѣлку, какъ консервирующія средства (салициловая кислота и пр.), узнаются, лучше всего, посредствомъ діализа.

Примѣненіе. Для приготовленія Liquor Ferri albuminati, для подкожныхъ инъекцій, въ видѣ Hydrargyrum albuminatum съ Natrium chloratum, какъ реактивъ. Въ техникѣ яичный, какъ и кровяной, бѣлки употребляются въ большомъ количествѣ, преимущественно при ситценабиваніи. 1 часть сухаго альбумина соотвѣтствуетъ приблизительно 7—8 частямъ жидкаго яичнаго бѣлка.

---

51. Алоё.

Aloë Capensis s. lucida. Сабуръ. Aloë Barbadensis s. Socotrina (Brit.). Aloès du Cap. Aloès des Barbades (Gall.).

Исторія. Сабуръ находитъ себѣ врачебное примѣненіе уже съ незапамятныхъ временъ. Первое сообщеніе о немъ имѣется въ папирусѣ Эберса (около 2—3 тысячалѣтій до Р. Хр.). Про Александра Македонскаго (333 до Р. Хр.) гласитъ средневѣковое преданіе, будто онъ отправилъ іонійцевъ на островъ Сокотру, находящійся на восточномъ берегу Африки, чтобы поддерживать тамъ воздѣлываніе сабура. Діоскоридъ и Плиній упоминаютъ о сабурѣ, различаютъ нѣсколько сортовъ его и говорятъ даже о злоумышленныхъ подмѣсяхъ къ нему. Со времени Р. Хр. сабуръ дѣлается однимъ изъ употребительнѣйшихъ лѣкарственныхъ веществъ. Alexander Trallianus, врачъ въ Траллесѣ въ Лидіи, впослѣдствіи въ Римѣ (555 по Р. Хр.) приготовлялъ водный экстрактъ сабура. Въ сѣверной и средней Европѣ сабуръ давно былъ извѣстенъ, въ 12 столѣтіи онъ описывается въ германскихъ лѣчебникахъ.

Вещество, упомянутое въ Библіи подъ названіемъ алоэ, представляетъ не изъ сабуръ, а ароматную древесину алоэ, Lignum Aloës s. Agallochi, служащую для куренія и жеванія, ради находящейся въ ней душистой смолы и эѳирнаго масла. Она происходитъ отъ Aquillaria Agallocha Roxburgh, ростущаго въ Кохинхинѣ, Ассамѣ и др. При нагрѣваніи названное дерево распространяетъ очень пріятный смолистый запахъ.

Слово Aloë происходитъ будто отъ сирійскаго Alwai.

Происхожденіе и добываніе. Для полученія сабура служатъ листья кустарно- и древовидныхъ растеній вида Aloë, образующаго

вмѣстѣ съ видами Apicra, Haworthia и Gasteria группу Aloineae, сем. Liliaceae-Asphodeleae.

Листья Aloë имѣютъ нѣсколько футовъ въ длину; очертанія ихъ удлиненно-ланцетовидныя, края рѣдкозубчатыя, каждый зубецъ оканчивается бѣлымъ, у вершины буроватымъ шипикомъ. Поверхность снабжена бѣловатымъ, кожеобразнымъ покровомъ. Сочные и мясистые, свѣтло-зеленые, они на поперечномъ разрѣзѣ показываютъ слѣдующую картину: подъ надкожницею (Epidermis) верхней и нижней стороны листа находится слой паренхимы (зеленая кора листа) (рис. 53 r.), заключающій въ себѣ сильно развитую сердцевину (m) съ большими клѣтками, наполненными безцвѣтною растительною слизью. На границѣ

Рис. 53. Поперечный разрѣзъ черезъ листъ Aloë увеличеніе въ 50 разъ.

Рис. 54.

Рис. 55. Увеличеніе въ 175 разъ.

сердцевины и коры лежатъ многочисленные сосудистые пучки (g), ситовидная часть которыхъ (рис. 55 ph.) отчасти состоитъ изъ значительно расширенныхъ паренхиматозныхъ клѣтокъ (v), которыя по Prollius'у слѣдуетъ принимать за расширенныя клѣтки флэмы. Онѣ отдѣлены другъ отъ друга въ продольномъ направленіи стѣнками безъ межклѣточныхъ пространствъ, и содержатъ сабуровый сокъ, присчитаемый къ млечнымъ сокамъ, какъ представляющій собою эмульсію изъ смолистыхъ частей и раствора алоина. (Подр. см. Тихомировъ, фармакогнозія II, стр. 324 и Prollius. Arch. d. Pharm. 1884).

Для полученія оффициальнаго сабура служатъ преимущественно листья Aloë ferox L., Aloë africana Miller, Aloë vulgaris Lamarck (рис.

54), Aloë Lingua и др. Съ достовѣрностью извѣстны только Aloë africana и Aloë ferox, другіе представляютъ, повидимому, лишь разновидности одного или, можетъ быть, нѣкоторыхъ самостоятельныхъ видовъ. Относительно Aloë africana въ послѣднее время найдена реакція (см. ниже) для опредѣленія тождества сока названнаго растенія съ продажнымъ сабуромъ.

Для добыванія продажнаго товара собирается туземцами вытекающій изъ отрѣзанныхъ листьевъ сокъ въ ямахъ, выложеныхъ кожею, выпаривается небрежно въ желѣзныхъ сосудахъ до надлежащей консистенціи, укладывается въ ящики и вывозится черезъ мѣстности Mossel Bay и Algoa Bay въ Капландіи.

Въ Западной Индіи, гдѣ воздѣлывается растеніе, дающее сабуръ, сокъ собирается скоро послѣ дождеваго періода, потому что растеніе тогда изобилуетъ сокомъ. Срѣзанные листья помѣщаются въ деревянные желобки, вставленные въ наклонномъ положеніи и стекающій сокъ выпаривается въ мѣдныхъ котлахъ при постоянномъ помѣшиваніи до надлежащей консистенціи.

Въ послѣднее время выпариваніе сока производится въ особыхъ заведеніяхъ „boiling houses“, отчасти при помощи пара. Для этой цѣли сокъ сохраняется до накопленія болѣе значительныхъ запасовъ и подвергается въ то время броженію, придающему товару болѣе темный цвѣтъ.

На островѣ Сокотра сокъ разливаютъ на кожи и подвергаютъ медленному испаренію подъ вліяніемъ солнца.

Торговые сорта и представители (типы) различныхъ видовъ. Всѣ сорта сабура, находящіеся въ торговлѣ, можно раздѣлить на 2 группы: на блестящіе, типъ Aloë lucida, и тусклые, типъ Aloë hepatica. Къ первой группѣ принадлежитъ капскій сабуръ, Aloë lucida старыхъ авторовъ и добываемый въ Остъ-Индіи блестящій джаффарабадскій сабуръ. Ко второй группѣ относятся всѣ остальные извѣстные сорта (можетъ быть, за исключеніемъ мало извѣстнаго мадагаскарскаго сабура).

Типъ Aloë lucida представляется въ видѣ кусковъ съ блестящею поверхностью и раковистымъ, блестящимъ изломомъ. Куски излома иногда бываютъ прозрачны и блестящи, или просвѣчиваютъ по краямъ. Въ намоченномъ водою сабурѣ, на предметномъ стеклышкѣ, не видно подъ микроскопомъ кристалловъ алоина.

Типъ Aloë hepatica отличается непрозрачностью, тусклою, бурою, напоминающую цвѣтъ печени (hepar) поверхностью, такимъ же изломомъ и непросвѣчивающими краями. При обработкѣ выше указаннымъ способомъ наблюдаютъ подъ микроскопомъ кристаллы алоина.

Причину описаннаго различія искали раньше въ происхожденіи различныхъ сортовъ. Послѣдніе изслѣдователи предполагаютъ ее въ способѣ полученія товара. Хотя Pereira уже сообщилъ съ достаточною достовѣрностью, что при употребленіи болѣе высокой температуры происходитъ сплавленіе кристалловъ и этимъ достигается образованіе блестящихъ сортовъ, но въ сочиненіяхъ послѣдняго времени часто встрѣчаются неточныя или поверхностныя свѣдѣнія по данному вопросу.

Prollius (Encyclopaedie d. Pharm. Bd. I) впервые доказалъ экспериментальнымъ путемъ, что указанное различіе имѣетъ причиною способы приготовленія. Позднѣйшіе опыты подтверждали сообщенные, въ указанномъ смыслѣ, взгляды.

Въ результатѣ получается слѣдующее: всѣ блестящіе сорта сабура получаются при употребленіи болѣе значительной температуры при выпариваніи. Кристаллы алоина, находящіеся въ сабуровомъ сокѣ, плавятся при высокой температурѣ, особенно, если при выпариваніи сокъ

не помѣшивается, и образуютъ стекловидную массу, доставляющую намъ Aloë lucida.

Подтвержденіемъ приведеннаго здѣсь взгляда служитъ измѣненіе чистыхъ кристалловъ алоина при сплавленіи, кромѣ того еще, что Prollius'y удалось получить растворенiемъ въ водѣ и сильнымъ выариваніемъ изъ тусклыхъ сортовъ сабуръ со всѣми свойствами блестящихъ видоизмѣненій.

Различные торговые сорта сабура по мѣстности ихъ полученія можно раздѣлить слѣдующимъ образомъ:

A. Южно-африканскіе сорта.

1) **Капскій сабуръ.** Предписывается къ употребленію фармакопеями почти всѣхъ Средне-европейскихъ государствъ, равно какъ и нашею. Онъ вывозится изъ Капландіи, черезъ Algoa-Bay и Mossel-Bay, по 100 фунтовъ въ ящикахъ, выложенныхъ овечьими шкурами. Представляетъ типъ Aloë lucida. (Подробности см. стр. 273). Биржевая цѣна составляетъ около $^1/_3$ хорошихъ тусклыхъ сортовъ. Производство достигаетъ количество, равно всѣмъ остальнымъ сортамъ, вмѣстѣ взятымъ.

2) **Натальскій или тусклый капскій сабуръ.** Свѣтлобурый, цвѣта печени, на изломѣ почти желтый. Получается въ Наталѣ изъ Aloë Barbeгae Dyer. Можетъ быть, что и Aloë Soccotrina служитъ для добыванія даннаго препарата. Производство не превышаетъ нѣсколько ящиковъ въ годъ. Стоимость на половину выше капскаго, ради его цвѣта; но онъ дѣйствуетъ слабѣе послѣдняго, такъ какъ труднѣе растворяется.

B. Восточно-африканскіе сорта.

3) **Сокотрскій сабуръ.** Подъ этимъ названіемъ существуютъ, очевидно, въ торговлѣ нѣсколько продуктовъ.

На островѣ Сокотра сабуръ получается изъ Aloë Perryi „Baker". Поступаетъ въ торговлю на Востокѣ въ жидкомъ, или, по крайней мѣрѣ, полужидкомъ видѣ. Одинъ изъ видовъ названнаго сабура образуетъ бурокрасную массу, отломы которой напоминаютъ прозрачные сорта.

Другой сортъ подъ тѣмъ же названіемъ имѣетъ черный цвѣтъ пара и образуетъ плоскія, кругловатыя массы. Онъ издаетъ, особенно при нагрѣваніи, сильный запахъ масляной кислоты. Предполагаютъ, что теперешняя Aloë hepatica торговли происходитъ отъ Aloë Perryi. Съ другой стороны утверждаютъ, что Aloë vulgaris доставляетъ теперешній сокотрскій сабуръ европейской торговли.

Проведенныя здѣсь отношенія еще сильно нуждаются въ точномъ изслѣдованіи.

4) **Бурый занзибарскій сабуръ.** Получается изъ сѣверной части Средней Африки черезъ Занзибаръ и по наружному виду мало отличается отъ твердаго сокотрскаго товара. Упаковывается въ обезьяньи шкуры по 30 — 40 фунтовъ или различные сосуды туземцевъ или даже сковороды, миски и т. п. вмѣстилища изъ глины или олова. Въ гавани для вывоза онъ перекладывается въ ящики. Часто къ нему примѣшаны камни и песокъ; иногда называется бомбейскимъ сабуромъ и въ Европу не вывозится.

5) **Черный занзибарскій сабуръ.** Неправильныя, бурочерныя, хрупкія массы, часто перемѣшанныя растительными отбросами.

6) **Мокскій или мохскій сабуръ.** Изъ Аравіи, по всей вѣроятности съ побережья Краснаго моря, поступаетъ въ торговлю черезъ Аденъ. Черныя, неправильныя массы, съ хрупкимъ изломомъ.

7) **Мадагаскарскій сабуръ.** Черный, съ блестящею шелковидною поверхностью. Представляетъ, слѣдовательно, третій видъ Aloë lucida.

C. Вестъ-индскіе сорта.

8) **Курасоскій сабуръ.** Общее названіе продуктовъ, добываемыхъ на островахъ Curaçao, Bonaire и Aruba, изъ воздѣлываемаго тамъ Aloë vulgaris Lam.

Темнобурый, иногда почти черный, но иногда съ желтоватымъ оттѣнкомъ, образуетъ твердыя массы. Разница въ цвѣтѣ происходитъ отъ болѣе или менѣе продолжительнаго сохраненія сока (см. добываніе). Въ торговлѣ не цѣнится и не дороже капскаго сабура.

9) **Барбадосскій сабуръ.** На островѣ Barbados отъ Aloë vulgaris Lam. или его видоизмѣненія A. barbadensis (см. добываніе). Тусклыя, темнобурыя, цвѣта печени или шоколада, массы. Въ торговлю поступаетъ въ полыхъ тыквахъ, емкостью 10 — 50 фунтовъ, или ящикахъ по 60 — 100 фунтовъ. Производство обнимаетъ $^2/_3$ всего количества добываемаго сабура. Цѣна названнаго сорта, имѣющаго примѣненіе преимущественно въ Англіи, одинакова съ индійскими сортами.

Въ англійской торговлѣ имѣется сабуръ, напоминающій капскій, немного блестящій, съ острововъ Барбадосъ и Курасо. Черезъ извѣстное время онъ переходитъ въ тусклое видоизмѣненіе.

10) **Ямайскій сабуръ.** Образецъ, приготовленный въ видѣ опыта изъ Aloë vulgaris, имѣлъ черный цвѣтъ, на изломѣ бурый.

D. Остъ-индскіе сорта.

11) **Тусклый джаффарабадскій сабуръ.** Отъ Aloë striatula Kunth, поступаетъ въ торговлю, также какъ и слѣдующіе, черезъ Джаффарабадъ. Онъ образуетъ черные куски, 2 cm. толщины, съ раковистымъ изломомъ.

12) **Блестящій джаффарабадскій сабуръ.** Происхожденіе неизвѣстно, очень похожъ на капскій (отличительную реакцію см. реакціи) и рядомъ съ послѣднимъ, единственный сортъ, принадлежащій къ типу A. lucida.

13) **Музумбрскій сабуръ** поступаетъ въ торговлю изъ округа Бангалоръ въ Мизорѣ (передняя Индія). Онъ состоитъ изъ черной, пористой, хрупкой массы, еле напоминающей сабуръ, и образуетъ преимущественно цилиндрическіе куски отъ $^1/_2$— 1 фунта вѣса. Довольно низкаго свойства.

Спросъ на различные сорта въ различныхъ странахъ является въ слѣдующемъ видѣ:

Главнымъ ввознымъ пунктомъ въ Европѣ является Лондонъ, откуда запасаются сабуромъ другія страны. Въ Америкѣ расходятся значительныя количества капскаго и рядомъ съ нимъ остъ-индскаго и санзибарскаго сабуровъ.

Въ Англіи остаются для собственныхъ потребностей вестъ-индскій, преимущественно барбадосскій, и остъ-индскій товаръ, за то немного капскаго сабура.

На европейскомъ материкѣ употребляется мало остъ- и вестъ-индскихъ сортовъ, но около $^3/_5$ всего капскаго товара.

Которому изъ всѣхъ сортовъ принадлежитъ предпочтеніе, трудно сказать. Можно предполагать, что относительно дѣйствія большая часть между собою не различна. Наталскій сабуръ очень трудно растворяется. Легче всѣхъ сортовъ растворяется капскій сабуръ въ спиртѣ и водѣ, вслѣдствіе чего ему и дано предпочтеніе для медицинскихъ потребностей.

Свойства и реакціи. Оффицинальный капскій сабуръ представляетъ сплошныя, темнобурыя, хрупкія массы, по краямъ просвѣчивающія, съ блестящимъ, крупно-раковистымъ изломомъ. Въ отраженномъ свѣтѣ сабуръ показывается зелено-чернымъ, бурый цвѣтъ выступаетъ болѣе у маленькихъ осколковъ. Запахъ непріятный, своеобразный, обнаруживающійся сильнѣе при нагрѣваніи или если дуютъ на кусокъ сабура. Вкусъ отвратительно горькій. Уд. вѣсъ по фармакопеѣ 1,334. По Flückiger'у уд. вѣсъ капскаго сабура, высушеннаго при 100° и взвѣшаннаго при 16° C. въ нефтяномъ эѳирѣ, равняется 1,364. — Кусочекъ сабура, разсматриваемый подъ микроскопомъ, не долженъ обнаруживать кристаллическаго строенія, зависящаго отъ присутствія алоина въ кристаллическомъ видѣ. Чтобы убѣдиться въ отсутствіи кристалловъ, слѣдуетъ на предметномъ стеклышкѣ сабуръ обмачивать водою. При температурѣ выше 100° сабуръ плавится, отчасти разлагаясь, не горитъ и при сжиганіи оставляетъ около 4% золы. При нагрѣваніи въ водяной банѣ онъ размягчается, но не сплывается въ массу. При растираніи совершенно высушеннаго сабура получается желтый порошокъ, который при 100° не долженъ ни спекаться, ни измѣняться въ цвѣтѣ. Онъ растворяется въ растворѣ ѣдкаго кали, амміакѣ, крѣпкой уксусной кислотѣ, глицеринѣ и безводномъ спиртѣ. Кипящая вода

также растворяетъ сабуръ, но на холодѣ выдѣляется смола, между тѣмъ какъ алоинъ остается въ растворѣ (см. составныя части). Не растворяется сабуръ въ бензолѣ, хлороформѣ, нефтяномъ эѳирѣ, трудно растворяется въ эѳирѣ.

Остальные сорта мало отличаются отъ описаннаго здѣсь капскаго сабура.

Реакцію для опредѣленія тождества капскаго сабура сообщили недавно Bainbridge и Morrow. При обливаніи осколка капскаго сабура крѣпкою азотною кислотою, получается черезъ нѣсколько минутъ зеленое окрашиваніе, въ противуположность красному другихъ сортовъ. Особенное значеніе имѣетъ приведенная реакція для отличія отъ блестящаго джаффарабадскаго сабура, при которомъ никогда не появляется зеленаго окрашиванія; при этомъ послѣдній представляетъ единственный сортъ, по наружному виду не отличающійся отъ капскаго товара.

Пригодной во всѣхъ отношеніяхъ реакціи на сабуръ до сихъ поръ еще не имѣется.

Отношеніе къ азотной кислотѣ, хлорному желѣзу, хлорной ртути, таннину и азотносеребряной соли не могутъ служить безспорными доказательствами присутствія сабура.

Лучшую до сихъ поръ реакцію сообщилъ Klunge. Къ разбавленному почти до полнаго исчезновенія цвѣта водному раствору сабура прибавляютъ нѣсколько капель раствора сѣрномѣдной соли. Жидкость принимаетъ желтый цвѣтъ, измѣняющійся въ красный, по прибавленіи сухаго хлористаго натрія и нагрѣваніи.

Появленіе этой реакціи съ достовѣрностью доказываетъ присутствіе сабура, но непоявленіе ея не можетъ всегда служить доказательствомъ отсутствія его.

Другую хорошую реакцію сообщаетъ Borntraeger, но послѣдняя также появляется въ присутствіи другихъ веществъ, содержащихъ хризофановую кислоту, какъ напр.: ревеня, сенны и нѣкоторыхъ дубильныхъ матеріаловъ (катэху, дубильныхъ орѣшковъ, куркумы). — Спиртный растворъ взбалтываютъ бензиномъ, къ послѣднему прибавляютъ амміакъ въ избыткѣ и нагрѣваютъ; въ случаѣ непоявленія фіолетоваго окрашиванія сабуръ отсутствуетъ.

Всѣ реакціи основываются на свойствахъ алоина, смола при вызываніи реакціи не участвуетъ (Bainbridge и Morrow, Pharm. Journ. and Transact. 1890).

Составныя части. Всѣ сорта сабура, имѣющіеся въ торговлѣ, состоятъ изъ смѣси смолы сабура съ кристаллизующимся горькимъ веществомъ, алоиномъ, небольшими количествами экстрактивныхъ веществъ, влаги, золы и слѣдами эѳирныхъ маслъ.

100 частей	смолы	влаги	золы.
барбадоскаго сабура содержатъ ..	22	7	8
кураскаго	24	3	9
тускаго остъ-индскаго.....	33	3,2	5
наталскаго	36	4	2
капскаго	40	7	2,1
чернаго санзибарскаго	40	3,7	8,3

Важнѣйшее, какъ имѣющее физіологическое дѣйствіе, составное начало сабура представляетъ алоинъ, открытый въ 1850 г. аптекаремъ Th. Smith'омъ въ Эдинбургѣ.

Онъ получается извлеченіемъ сабура подкисленною водою или амильнымъ спиртомъ.

Алоины различныхъ сортовъ не совсѣмъ одинаковы между собою въ химическомъ отношеніи, что̀ и служитъ причиною того, что сорта сабура различнаго происхожденія отличаются своими реакціями.

Для отличія алоиновъ разнаго происхожденія называютъ, вкратцѣ, алоинъ сокотрскаго сабура—сокалоиномъ, барбадоскаго—барбалоиномъ, курасоскаго—курасалоиномъ, занзибарскаго—занзолоиномъ и пр. Они образуютъ кристаллы въ видѣ желтыхъ, призматическихъ иголокъ, плавящихся при 55° въ прозрачную, стекловидную массу. Строеніе и формула еще не опредѣлены съ точностью. Самыми точными формулами пока слѣдуетъ считать сообщенныя Grönewold'омъ въ 1890 году, по которому напр.: барбалоинъ и курасолоинъ имѣютъ формулу $C_{16}H_{16}O_7$, наталоинъ—$C_{24}H_{26}O_{10}$.

Алоины образуютъ бромалоины, при замѣщеніи водорода бромомъ, напр.:

$$C_{16}H_{13}Br_3O_7 \quad + \quad 4H_2O.$$

Далѣе, по Grönewold'y образуетъ барболоинъ ацетилалоины, напр.:

$$C_{16}H_{10}(C_2H_3O)_6O_7 \text{ и } C_{16}H_{13}(C_2H_3O)_3O_7.$$

По Grönewold'y наталоинъ содержитъ метоксиловую группу, вслѣдствіе чего строеніе его является въ слѣдующемъ видѣ:

$$C_{23}H_{23}(OCH_3)O_9 \quad = \quad C_{24}H_{26}O_{10}.$$

Упомянутые здѣсь три алоина содержатъ различныя количества кристаллизаціонной воды, обстоятельство это, раньше неизвѣстное, служило причиною несогласованія анализовъ прежнихъ изслѣдователей.

Продуктами окисленія алоина являются: углекислота, щавелевая, пикриновая и хризаминовыя кислоты. Послѣдняя отсутствуетъ въ наталоинѣ. Въ фабричномъ производствѣ получаются изъ сабура до 25% алоина.

Испытаніе. Продажный товаръ относительно рѣдко содержитъ постороннія примѣси. Умышленныя подмѣси состоятъ изъ минеральныхъ веществъ, вара, смолъ, камедистыхъ веществъ, экстрактивныхъ веществъ изъ другихъ растеній. За то сабуръ часто содержитъ изобильное количество воды.

1) Фармакопея объясняетъ, что при нагрѣваніи въ водяной банѣ сабуръ можетъ размягчаться, но не сплываться въ массу. Отъ слишкомъ большаго количества воды или примѣси вара сабуръ сплывается въ массу.

2) При растираніи совершенно высушеннаго сабура долженъ получиться желтый порошокъ, который при 100° не долженъ ни спекаться, ни измѣняться въ цвѣтѣ.—Въ водяной банѣ капскій сабуръ при этомъ теряетъ около 3,5% и при 100° около 7—8% влаги. Слѣдуетъ употреблять порошокъ, приготовленный изъ просушеннаго въ водяной банѣ сабура.

3) Фармакопея требуетъ, далѣе, чтобы при кипяченіи 5 ч. сабура съ 10 ч. воды получился почти прозрачный, темнобурый растворъ, изъ котораго, по истеченіи сутокъ, выдѣляется около 3 частей смолы сабура. При прозрачности горячаго раствора отсутствуютъ канифоль, варъ и другія, нерастворимыя въ водѣ, примѣси.—При точномъ исполненіи реакціи по предписанію фармакопеи нельзя получить 3 частей въ остаткѣ, такъ какъ вслѣдствіе склонности смолы сабура, поглощать воду, получается студенистая масса, превышающая иногда вѣсъ даже всего взятаго для изслѣдованія сабура. При подобной обработкѣ капскаго сабура получилось въ остаткѣ 5,2 частей. Послѣ однократнаго

промыванія и просушиванія при 30—40° остались 3,1 ч., каковое количество и не измѣнилось при сушкѣ въ водяной банѣ до постояннаго вѣса.

Если желаютъ съ точностью опредѣлить количество смолы въ официнальномъ или другомъ сортѣ сабура, то растворяютъ въ тарированной колбочкѣ 10 g. сабура въ 100 g. кипящей воды, ставятъ колбочку на 12 часовъ въ охладительную смѣсь изъ глауберовой соли и соляной кислоты, сливаютъ съ осадка, споласкиваютъ водою, высушиваютъ въ водяной банѣ и взвѣшиваютъ. Остатокъ состоитъ изъ сухой смолы сабура. Примѣсь крахмальной патоки узнается тѣмъ, что растворъ возстановляетъ Фелинговъ растворъ.

Опытному глазу не трудно будетъ опредѣлить, до извѣстной степени, доброкачественность по одному наружному виду излома. Примѣси постороннихъ веществъ лишаютъ послѣдняго его характернаго вида въ болѣе или менѣе значительной степени.

Варъ опредѣляется, кромѣ того, растворѐніемъ 10 ч. сабура въ 100 ч. 5%-раствора ѣдкаго натра, при чемъ первый получается въ видѣ нерастворимаго остатка.

4) При кипяченіи порошка сабура съ чистымъ хлороформомъ, послѣдній совсѣмъ не долженъ окрашиваться; при взбалтываніи съ эѳиромъ получается желтая жидкость, которая, выпаренная до суха, даетъ весьма небольшое количество желтаго, вязкаго остатка.—Приведенныя здѣсь свойства не принадлежатъ исключительно капскому сабуру. Болѣе значительный остатокъ указываетъ на присутствіе растворимыхъ въ хлороформѣ или эѳирѣ веществъ: смолы, вара и пр. Хорошій капскій сабуръ не долженъ содержать болѣе 3% растворимыхъ въ эѳирѣ веществъ.

5) Растворъ 1 ч. сабура въ 5 ч. 90%-спирта долженъ оставаться прозрачнымъ на холодѣ. Примѣси камедистыхъ веществъ и декстрина причиняютъ мутный спиртный растворъ. Минеральныя примѣси осаждаются изъ такого раствора.

6) Воспрещается для употребленія черный, тусклый, вязкій, по краямъ не просвѣчивающій сабуръ, содержащій обильное количество посторонннихъ примѣсей, не растворимыхъ въ горячей водѣ и спиртѣ. Подобный низкій сортъ, подъ названіемъ Aloë caballina, употребляли раньше въ ветеринарной практикѣ. Современная раціональная ветеринарная медицина отказывается отъ этого и подобныхъ средствъ низкаго качества.

Сохраненіе и отпускъ. Для приготовленія порошка, мелкіе кусочки сабура высушиваются въ водяной банѣ и затѣмъ растираются въ порошокъ, который сохраняется въ хорошо закупоренной банкѣ или жестяной коробкѣ.—Очень неудобное свойство сабура заключается въ томъ, что онъ очень легко спекается. Неудобство это устраняется при сохраненіи кусковъ сабура въ подвалѣ. Не очень тщательно высушенный порошокъ страдаетъ названнымъ неудобствомъ въ значительно высшей степени, между тѣмъ какъ просушенный порошокъ хорошо сохраняется. Процессъ спеканія объясняется съ нѣкоторымъ основаніемъ тѣмъ, что вслѣдствіе присутствія воды, особенно въ тепломъ мѣстѣ, происходитъ частичное растворѐніе молекуловъ сабура, вслѣдствіе чего наполняются промежутки между мельчайшими частицами сабура и масса сплывается.

Названный процессъ совершается столь правильно и равномѣрно, что наполненныя порошкомъ сабура фарфоровыя банки черезъ короткое время содержатъ твердый, цилиндрическій кусокъ сабура, стоящій совершенно свободно на днѣ банки въ значительномъ разстояніи отъ стѣнокъ послѣдняго.

Примѣненіе. Сабуръ употребляется по 0,06—0,30 g. какъ легкое слабительное, въ болѣе значительныхъ дозахъ,—какъ драстическое средство. Употребительнѣйшимъ высшимъ пріемомъ считается 1 g. pro dosi и 3 g. pro dosi какъ драстическое. Испражненія являются приблизительно черезъ 12 часовъ послѣ пріема, иногда съ коликами, но безъ послѣдующихъ запоровъ. Даютъ его обыкновенно на ночь при привычныхъ запорахъ. Къ нему организмъ не привыкаетъ, скорѣе повышается чувствительность, почему онъ удобенъ для продолжительнаго употребленія. Не слѣдуетъ назначать сабуръ при беременности, менструаціи и при наклонности къ кровотеченіямъ изъ половыхъ органовъ и кишекъ. Въ ветеринарной практикѣ онъ считается самымъ лучшимъ слабительнымъ (по 15—30 g.) для большихъ домашнихъ животныхъ и въ спиртномъ растворѣ—для лѣченія ранъ.

Алоинъ обладаетъ тѣми же свойствами, какъ и сабуръ, но употребляется въ половинныхъ дозахъ противъ послѣдняго. Высшимъ пріемомъ считаютъ 0,2 g. pro dosi и 0,8 g. pro die. Онъ очень удобенъ для подкожныхъ впрыскиваній.

---

52. Alumen.

Aluminium sulfuricum cum Kalio sulfurico. Sulfas Aluminii et Potassae. Каліевые квасцы. Квасцы. Kali-Alaun. Alaun. Sulfate d'alumine et de potasse. Alun blanc. Alum. Commerce alum. Crude alum.

Исторія. Квасцы были извѣстны въ восточныхъ странахъ уже до Р. Хр. и употреблялись какъ лѣкарство и для окрашиванія матеріи. Плинiй приводитъ въ своей Historia naturalis (lib. 35 cap. 52) нѣсколько сортовъ „Alumen“, но здѣсь можно и предполагать, что онъ подразумѣваетъ подъ такимъ названіемъ желѣзный купоросъ. Болѣе достовѣрныя свѣдѣнія мы имѣемъ впервые отъ Гебера (въ 8 столѣтіи), описывающаго „ледяные квасцы“, полученные имъ изъ мѣстности Рока; онъ ихъ очищалъ помощью кристаллизаціи и съумѣлъ превратить въ другой продуктъ посредствомъ обжиганія. Алхимики запада отличали квасцы отъ купороса названіемъ „Alumen de Rocca“; это названіе впослѣдствіи во Франціи превратилось въ „Alun de roche“, обозначающее чистые квасцы.—Въ 1190 г. въ Италіи, на островѣ Ишіа и въ 1250 г. въ Аньяно существовало уже фабричное производство квасцовъ. Въ 1458 году въ Чивита Вечія, въ Церковной Области, была устроена фабрика квасцовъ, существующая еще сегодня; получаемые тамъ „римскіе квасцы“считались до послѣдняго времени самыми лучшими. Въ второй половинѣ 16 столѣтія уже существовало множество квасцовыхъ фабрикъ въ средней Европѣ.

Парацельзъ отличалъ квасцы отъ купоросовъ, утверждая, что основаніе послѣднихъ образуетъ окись металла, а первыхъ металлъ щелочныхъ земель. Послѣднимъ, служащимъ основаніемъ собственно квасцовъ, называли известковую землю, съ тѣхъ поръ, пока Marggraf въ 1754 г. не доказалъ, что здѣсь имѣется особое соединеніе. Chaptal и Vauquelin нашли въ 1797 году, что квасцы представляютъ двойную соль сѣрнокислаго глинозема съ сѣрнокислымъ каліемъ, что, впрочемъ, предполагалъ уже ранѣе Lavoisier.

Полученіе квасцовъ. Производство квасцовъ совершается различными способами, смотря по матеріалу, поступающему въ употребленіе. Матеріалы для добыванія квасцовъ можно раздѣлить на слѣдующія категоріи:

A. Руда, содержащая всѣ составныя части квасцовъ, въ количествѣ, достаточномъ для непосредственнаго полученія препарата (самородные квасцы, квасцовый камень, нѣкоторые виды квасцоваго сланца).

Б. Руда, содержащая составные части, необходимыя только для образованія сѣрноалюминіевой соли, слѣдовательно требующая прибавленія щелочной соли. Сюда относятся: бо́льшая часть видовъ квасцоваго сланца, квасцовыя земли и квасцовая руда, содержащая глину и сѣрный колчеданъ, изъ буро- и каменноугольной формаціи.

В. Руда, содержащая только глиноземъ, требующая, слѣдовательно, прибавленія сѣрной кислоты и щелочной соли (глина, кріолитъ, бокситъ) или только сѣрной кислоты (полевой шпатъ).

A. Обработка квасцоваго камня или алюнита. Послѣдній встрѣчается въ Тольфѣ въ Церковной Области, на нѣкоторыхъ островахъ греческаго Архипелага и въ Венгріи. Онъ представляетъ собою нерастворимые основные квасцы $K_2SO_4 . Al_2(SO_4)_3 . 2[Al_2(OH)_6]$, и образовался, по всей вѣроятности, дѣйствіемъ вулканической сѣрнистой кислоты на трахитъ. Разбитый на куски, алюнитъ накаливается въ продолженіе нѣсколькихъ часовъ при темномъ краснокалильномъ жарѣ (450°), въ кучахъ или печахъ, въ родѣ нашихъ известковыхъ печей. При означенной температурѣ названное соединеніе разлагается на квасцы, растворимые въ водѣ, и на нерастворимый глиноземъ:

$$K_2SO_4 . Al_2(SO_4)_3 . 2[Al_2(OH)_6] = K_2SO_4 . Al_2(SO_4)_3 + 6H_2O + 2Al_2O_3.$$

При операціи слѣдуетъ избѣгать перекаливанія, потому что при этомъ и квасцы разлагаются, выдѣляя сѣрную кислоту. Раскаленные квасцовые камни обливаются водою, при чемъ они разсыпаются, выщелачиваются водою и прозрачный растворъ выпаривается до кристаллизаціи, прибавляя немного сѣрной кислоты.

Получаемые въ Италіи изъ алюнита квасцы называются римскими квасцами; они образуютъ большіе октаэдры съ тупыми углами и получаютъ видъ кубовъ, почему они и называются еще кубическими квасцами. Они имѣютъ красноватый цвѣтъ, отъ механически примѣшанной окиси желѣза, въ мельчайшемъ состояніи, которая выдѣляется изъ раствора квасцовъ. Вслѣдствіе своей чистоты, особенно, за отсутствіемъ желѣзныхъ квасцовъ (легко отдѣляемая окись желѣза при томъ не имѣетъ значенія) названный сортъ очень высоко цѣнится.

Б. Обработка квасцоваго сланца и квасцовой земли. Квасцовый сланецъ состоитъ изъ глинистаго сланца съ примѣсью сѣрнистаго желѣза въ мельчайшемъ состояніи и окрашеннаго углемъ въ темный цвѣтъ, квасцовая земля имѣетъ почти такой же составъ, но содержитъ болѣе землистыхъ веществъ и органическихъ примѣсей (бураго угля).

Смотря по болѣе или менѣе плотному составу обрабатываемыхъ минераловъ, послѣдніе или обжигаются, или подвергаются процессу вывѣтриванія. Послѣдній продолжается иногда нѣсколько лѣтъ, первая операція оканчивается въ нѣсколько недѣль.

Помощью обѣихъ операцій находящееся въ квасцовомъ сланцѣ или квасцовой землѣ сѣрнистое желѣзо FeS_2 окисляется на желѣзный купоросъ и сѣрную кислоту:

$$FeS_2 + 7O + H_2O = FeSO_4 + H_2SO_4.$$

Образующаяся при этомъ сѣрная кислота растворяетъ кремнеалюминіевую соль, образуя сѣрноалюминіевую соль. Также и желѣзный купоросъ, превращаясь подъ вліяніемъ атмосфернаго кислорода въ болѣе основныя (нерастворимыя) соли окиси желѣза, отпускаетъ часть своей сѣрной кислоты, которая, разумѣется, также образуетъ сѣрноалюминіевую соль.—Когда вывѣтриваніе или обжиганіе достигли достаточной степени, то масса выщелачивается, и растворъ выпаривается, послѣ достаточнаго освѣтленія, въ свинцовыхъ сосудахъ. Когда растворъ достигаетъ концентраціи 42° Bé, то находящіяся въ растворѣ желѣзныя соединенія выдѣляются. Къ прозрачному раствору прибавляютъ необходимое количество сѣрнокаліевой соли, во время остыванія иногда перемѣшиваютъ и выдѣляющуюся „квасцовую муку“ подвергаютъ вторичной кристаллизаціи.

B. Обработка глины и пр. Для добыванія квасцовъ изъ указаннаго матеріала перерабатываютъ достаточно чистые сорта глины (каолина и пр.), преимущественно свободные отъ желѣза и извести. Глину прокаливаютъ, обрабатываютъ въ чанахъ, выложенныхъ свинцомъ, сѣрною кислотою, выщелачиваютъ продуктъ реакціи и превращаютъ полученную такимъ образомъ сѣрноалюминіевую соль въ квасцы, прибавленіемъ сѣрнокаліевой соли, какъ выше было сказано.

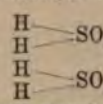
На нѣкоторыхъ заводахъ, на которыхъ сѣрнистая кислота получается какъ побочный продуктъ, руда подвергается вліянію сѣрнистой кислоты, при чемъ при содѣйствіи кислорода воздуха также образуется сѣрноалюминіевая соль.

Кріолитъ, бокситъ, полевой шпатъ перерабатываются на квасцы различными способами. Большая часть изъ нихъ основывается на томъ, что названные минералы превращаютъ обжиганіемъ (вмѣстѣ съ углекальціевою солью) въ растворимое состояніе, изъ нихъ приготовляютъ глиноземъ и послѣдній превращаютъ въ квасцы, растворяя его въ сѣрной кислотѣ и прибавляя сѣрнокаліевую соль (если послѣдняя требуется).

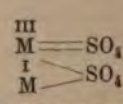
Чтобы показать ученикамъ образованіе каліевыхъ квасцовъ, растворяютъ 70 g. сѣрноалюминіевой соли въ 150 g. воды и прибавляютъ возможно концентрированный растворъ 18 g. сѣрнокаліевой соли, при чемъ въ скоромъ времени выдѣлятся каліевые квасцы.

Химія. Подъ названіемъ квасцовъ подразумѣвается рядъ двойныхъ солей опредѣленнаго химическаго состава. [1])

Замѣняя въ 2 частицахъ сѣрной кислоты 4 атома водорода однимъ атомомъ извѣстныхъ трехатомнаго и однимъ атомомъ одноатомнаго металловъ, мы получаемъ общую формулу квасцовъ:



2 частицы сѣрной кислоты

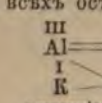


Общая формула квасцовъ.

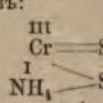
Занять въ данной формулѣ мѣсто $\overset{III}{M}$ могутъ по одному атому алюминія, $\overset{I}{M}$ желѣза или хрома; M могутъ замѣнить атомы калія, натрія, литія, цезія, рубидія, серебра и радикала аммонія NH_4.

Такъ какъ каждый изъ приведенныхъ здѣсь трехатомныхъ металловъ въ отдѣльности съ каждымъ изъ названныхъ одноатомныхъ металловъ образуетъ квасцы, то изъ этого видно, что получаемое по теоріи число видовъ квасцовъ должно быть довольно значительное и что, сверхъ того, квасцы вовсе не должны содержать алюминія, который долженъ быть замѣняемъ желѣзомъ или хромомъ.

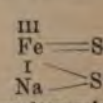
Ниже мы помѣщаемъ нѣсколько формулъ, по которымъ легко себѣ составить формулы всѣхъ остальныхъ квасцовъ:



алюминіевокаліевые квасцы



хромоамміачные квасцы



желѣзонатріевые квасцы.

Относительно номенклатуры руководствуются слѣдующимъ правиломъ: если въ названіи данныхъ квасцовъ не упомянуется трехатомный металлъ, то изъ этого слѣдуетъ, что мѣсто послѣдняго занимаетъ алюминій. Въ другомъ случаѣ слѣдуетъ сообщить, какимъ именно металломъ замѣненъ алюминій. Каліевые квасцы, амміачные квасцы всегда содержатъ алюминій, въ желѣзоамміачныхъ квасцахъ и хромокаліевыхъ квасцахъ мѣсто алюминія занимаютъ желѣзо и хромъ.

Всѣ квасцы имѣютъ то общее, что кристаллизуются въ видѣ октаэдровъ. Равнымъ же образомъ, кристаллы всѣхъ квасцовъ содержатъ 12 частицъ H_2O, если основываться на формулѣ [2]) $\overset{III}{M}\ \overset{I}{M}\ (SO_4)_2$.—Изъ смѣси различныхъ квасцовъ выдѣля-

---

[1]) Ради удобства здѣсь дано предпочтеніе такъ наз. половинной формулѣ квасцовъ.

[2]) Вмѣсто простой употребляется часто двойная формула, напр.:

$$Al_2K_2(SO_4)_4 + 24H_2O,$$

но оно менѣе удобно.

ются чистые кристаллы всѣхъ присутствующихъ квасцовъ. Если напр., помѣстить кристаллъ квасцовъ A въ растворъ квасцовъ B, C, Д и проч., то надъ первымъ образуются правильные слои B, C, Д. Такъ какъ разные сорта квасцовъ имѣютъ различный цвѣтъ, то подобнымъ образомъ вызываются довольно эффектныя явленія.

Раньше, когда каліевыя соли имѣли еще высокую цѣну, въ торговлѣ существовали преимущественно амміачные квасцы $Al(NH_4).(SO_4)_2 + 12\,H_2O$. Со времени возрастанія до громадныхъ размѣровъ производства калія въ Стассфуртѣ, приготовленіе амміачныхъ квасцовъ потеряло всякое значеніе.

Свойства каліевыхъ квасцовъ. Продажные квасцы представляютъ частью кристаллическія массы, частью кристаллы октаэдрической или кубической формы правильной системы, иногда съ тупыми углами, иногда искорченные, но имѣющіе основаніемъ октаэдръ. Кристаллы безцвѣтные, просвѣчивающіе, съ раковистымъ, стекловиднымъ изломомъ. На воздухѣ они медленно вывѣтриваются только на поверхности и покрываются бѣлымъ налетомъ. Въ буквальномъ смыслѣ слова квасцовые кристаллы не вывѣтриваются, а притягиваютъ изъ воздуха амміакъ, при чемъ на поверхности кристалловъ происходитъ незначительное выдѣленіе глинозема и образованіе сѣрноамміачной соли. Квасцы не имѣютъ запаха, со вкусомъ, въ началѣ сладковатымъ, затѣмъ вяжущимъ. Водный растворъ имѣетъ кислую реакцію. Каліевые квасцы растворяются въ 10,5 ч. воды при 15° C. и въ 0,5 ч. при 100°—въ 2,5 ч. теплаго глицерина; въ спиртѣ и жирѣ не растворяются. При 60° квасцы медленно теряютъ часть воды, при 82° плавятся, а при нагрѣваніи до 185° масса вспучивается и дѣлается ноздреватою, при чемъ улетучивается вся кристаллизаціонная вода. См. Alumen ustum. Въ бѣлокалильномъ жару улетучивается часть сѣрной кислоты и остается глиноземъ съ сѣрнокаліевою солью.—Квасцы содержатъ 10,8% окиси алюминія, 8,9% окиси калія, 33,7% сѣрной кислоты и 45,6% воды.—Квасцовые кристаллы, подвергнутые сухой перегонкѣ, даютъ кислую жидкость, состоящую изъ водянистой сѣрной кислоты и представляющую квасцовый спиртъ алхимиковъ.

Рис. 56. Октаэдръ.

Удѣльный вѣсъ каліевыхъ квасцовъ=1,724, натріевыхъ квасцовъ =1,600 и амміачныхъ квасцовъ=1,6225—1,627.

100 ч. воды растворяютъ $AlK(SO_4)_2 + 12\,H_2O$ по Poggiale

при	0°	10°	20°	30°	40°	50°	60°	70°	80°	90°	100°
частей	3,9	9,5	15,1	22	30,9	44,1	66,6	90,7	134,5	209,3	357,5.

Если къ водному раствору квасцовъ осторожно прибавляютъ ѣдкій натръ, то получается студенистый осадокъ гидрокиси алюминія.

$$\underset{\text{каліевые квасцы}}{AlK(SO_4)_2} + \underset{\text{ѣдкій натръ}}{3\,NaOH} = \underset{\substack{\text{сѣрнокаліево-}\\\text{натріевая соль}}}{KNaSO_4} + \underset{\substack{\text{сѣрнонатріевая}\\\text{соль}}}{Na_2SO_4} + \underset{\substack{\text{гидрокись}\\\text{алюминія.}}}{Al(OH)_3}$$

По прибавленіи къ этой смѣси ѣдкаго натра въ избыткѣ, осадокъ опять растворяется, образуя натрій-алюминатъ:

$$\underset{\text{гидрокись алюминія}}{Al(OH)_3} + \underset{\text{ѣдкій натръ}}{3\,NaOH} = 3\,H_2O. + \underset{\text{натрій-алюминатъ.}}{Al(ONa)_3}$$

Отъ прибавленія къ такому раствору хлористаго аммонія сиова происходитъ (при нагрѣваніи скорѣе, на холодѣ медленно) выдѣленіе студенистой гидрокиси алюминія, при освобожденіи амміака и хлористаго натрія:

$$\begin{matrix} O \\ Al\,O \\ O \end{matrix}\Big|\begin{matrix} Na \\ Na \\ Na \end{matrix}\Big|\begin{matrix} \\ + \\ \end{matrix}\Big|\begin{matrix} Cl \\ Cl \\ Cl \end{matrix}\Big|\begin{matrix} NH_3 \\ NH_3 \\ NH_3 \end{matrix}\Big|\begin{matrix} H \\ H \\ H \end{matrix} = 3\,NaCl + 3\,NH_3 + \begin{matrix} OH \\ Al\,OH \\ OH \end{matrix}$$

натрій-алюминатъ хлористый аммоній гидрокись алюминія.

При взбалтываніи крѣпкаго раствора квасцовъ съ растворомъ винной кислоты, осаждается кристаллическая двувиннокаліевая соль.

Испытаніе. Что въ данномъ случаѣ имѣется алюминіевая соль, узнается изъ только-что описаннаго отношенія къ раствору ѣдкаго натра; происхожденіе осадка съ винною кислотою служитъ доказательствомъ присутствія каліевыхъ солей (амміачная соль даетъ подобный осадокъ), Изъ постороннихъ примѣсей обращается вниманіе на присутствіе металловъ, преимущественно желѣза, потомъ амміачныхъ солей. Испытаніе производится слѣдующимъ образомъ.

1) При взбалтываніи раствора испытуемыхъ квасцовъ (1 : 20) съ сѣроводородною водою, не должно образоваться ни мути, ни окрашиванія, что указывало бы на присутствіе свинца или мѣди, попавшихъ въ препаратъ отъ аппаратовъ, служащихъ для его приготовленія; выдѣленіе сѣры можетъ происходить вслѣдствіе присутствія желѣзныхъ квасцовъ.

2) При смѣшиваніи 20 ccm. того же 5%-раствора съ 0,5 ccm. (8 каплями) раствора желтой кровяной соли, не должно тотчасъ-же образоваться синяго окрашиванія. Послѣднее происходитъ отъ желѣза, образующаго берлинскую синь. Вслѣдствіе уже многократно приведенныхъ причинъ слѣдуетъ обратить вниманіе на синее окрашиваніе, появляющееся тотчасъ-же. Въ присутствіи мѣди получилась бы красноватая окраска. Если данные квасцы выдержали описанное испытаніе, то они свободны отъ желѣза, хотя особенно желѣзные квасцы очень трудно удалить изъ каліевыхъ квасцовъ.

3) При нагрѣваніи 2 g. порошка квасцовъ съ 2 g. воды и 6 g. раствора ѣдкаго натра, не должно ощущаться амміачнаго запаха. Этимъ требуется, что нельзя употреблять амміачныхъ квасцовъ вмѣсто каліевыхъ и чтобы первые не были примѣшаны къ послѣднимъ. Такъ какъ амміакъ опредѣляется только запахомъ, то испытаніе имѣетъ цѣлью доказать присутствіе амміачныхъ квасцовъ, но не слѣды амміака, приставшіе къ квасцамъ изъ воздуха.

Сохраненіе. Такъ какъ квасцы на воздухѣ покрываются бѣлымъ налетомъ, то слѣдуетъ ихъ сохранить въ хорошо закупоренныхъ стеклянныхъ банкахъ. Въ деревянныхъ бочкахъ и ящикахъ вывѣтриванію не препятствуется въ должной степени. Держатъ квасцы въ кристаллахъ и въ видѣ порошка, получаемаго толченіемъ кристалловъ въ каменной (но не металлической) ступкѣ. Для сохраненія порошка пользуются плотно закрытыми, предохраняющими отъ амміака воздуха, стеклянными банками.

Дѣйствіе и примѣненіе. Квасцы дѣйствуютъ, вообще какъ дезинфицирующее, въ порошкѣ на слизистую оболочку и раны въ видѣ прижигающаго. Въ слабомъ растворѣ (1—1,5 : 100) они производятъ наружно и внутрь вяжущее дѣйствіе и вслѣдствіе того останавливаютъ выдѣленіе слизи и кровотеченіе. Принятые внутрь даже въ небольшихъ дозахъ они разстраиваютъ пищевареніе и вызываютъ запоры. Квасцы свертываютъ бѣлокъ и клей.

Въ виду всего этого квасцы употребляютъ наружно какъ вяжущее при кровотеченіяхъ, какъ ограничивающее выдѣленіе слизи при различныхъ катарральныхъ заболѣваніяхъ слизистой оболочки (при бѣляхъ, трипперѣ, воспаленіяхъ глазъ и глотка), скорбутѣ, обильныхъ потахъ ногъ, какъ прижигающее для уничтоженія такъ наз. дикаго мяса. Внутрь квасцы употребляются при поносахъ, кровотеченіяхъ изъ желудка и кишекъ.

Нельзя прописывать квасцы вмѣстѣ съ веществами, содержащими таннинъ, напр.: съ отваромъ хинной корки; далѣе,—съ углекислыми щелочами, ртутными и свинцовыми солями, рвотнымъ камнемъ.

Въ техникѣ квасцы употребляются какъ протрава, напр.: въ красильномъ и ситценабивномъ производствѣ, такъ какъ находящійся въ нихъ глиноземъ обладаетъ свойствомъ, соединить красящее вещество съ волокномъ. Глиноземъ соединяется съ красящими веществами, на чемъ основывается его примѣненіе для приготовленія „лаковыхъ красокъ“. Для полученія нѣжныхъ оттѣнковъ квасцы должны быть по возможности свободны отъ желѣза. Далѣе, пользуются квасцами въ кожевенномъ производствѣ, въ смѣси съ поваренною солью, затѣмъ, ихъ примѣшиваютъ къ растворамъ клея и крахмальнаго клейстера, какъ предохраняющее послѣдніе отъ гніенія; при оклеиваніи бумаги ими пользуются, чтобы препятствовать расплыванію чернилъ по бумагѣ; наконецъ, они идутъ для просвѣтленія слизистыхъ жидкостей, растопленнаго сала и проч. Растворъ клея и квасцовъ въ уксусѣ дѣлаетъ пропитанное имъ дерево почти несгораемымъ. Квасцы, прибавленные къ испорченной мукѣ, въ самомъ незначительномъ количествѣ, придаютъ послѣдней бо́льшую бѣлизну и рыхлость испеченному изъ ней хлѣбу.

Alumen saccharatum представляетъ смѣсь изъ равныхъ частей квасцовъ и сахара.

Alumen kinosatum состоитъ изъ 2 ч. квасцовъ и 1 ч. кино.

Alumen draconisatum: изъ 2 ч. квасцовъ и 1 ч. Sanguis Draconis.

Cataplasma aluminatum, служитъ отличнымъ средствомъ для лѣченія пролежней, язвенныхъ отдѣленій при болѣзняхъ кожи, ожогахъ и приготовляется изъ 5 g. мель- чайшаго порошка квасцовъ и 3 яичныхъ бѣлковъ, смѣшивая ихъ взбалтываніемъ до образованія пѣны.

Нейтральные квасцы. Если къ раствору квасцовъ прибавляютъ щелокъ, то образуется въ началѣ скоро исчезающій осадокъ. Но при прибавленіи столько щелока, пока не появится болѣе не исчезающій осадокъ, получается растворъ нейтральныхъ или основныхъ квасцовъ. Въ такомъ растворѣ находится, кромѣ сѣрнокаліевой соли, основная сѣрноалюминіевая соль $Al_2(SO_4)_3 . Al_2(OH)_6$. Такъ какъ присутствующее желѣзо переходитъ въ осадокъ, слѣдовательно растворъ оказывается свободнымъ отъ желѣза, то подобными растворами, т. е. содержащими такъ наз. нейтральные квасцы, преимущественно пользуются въ техникѣ (красильномъ дѣлѣ).

Alumen cubicum seu romanum, кубическіе или римскіе квасцы. Иногда находятся примѣшанными къ простымъ квасцамъ, получаемымъ изъ Италіи и Венгріи. Кристаллы образуются въ видѣ кубовъ, въ остальномъ не отличаются отъ обыкновенныхъ, октаэдрическихъ квасцовъ. Ихъ можно получить, предоставляя добровольному испаренію растворъ квасцовъ, содержащій немного нейтральныхъ квасцовъ.

Alumen concentratum, то же самое, что Aluminium sulfuricum.

Alumen plumosum, асбестъ, горный ленъ, состоитъ главнымъ образомъ изъ кремнемагніевой соли.

53. Alumen ustum.

Alumen exsiccatum s. deshydratum. Жженые каліевые квасцы. Безводные квасцы. Gebrannter Alaun. Entwässerter Alaun. Alun. desséché. Alun brûlé. Alun calciné. Burnt Alum. Dried Alum.

100 ч. порошка кристаллизованныхъ квасцовъ раскладываютъ тонкимъ слоемъ и высушиваютъ при 50° до тѣхъ поръ, пока въ вѣсѣ порошка не будетъ убыли около 30 частей. Затѣмъ порошокъ нагрѣваютъ въ фарфоровой чашкѣ, въ песчаной банѣ, при постоянномъ помѣшиваніи, приблизительно при 100°, пока не останется 55 частей жженыхъ квасцовъ.

Исторія. Въ 8 столѣтіи Геберъ описывалъ жженіе квасцовъ. Подъ названіемъ жженыхъ квасцовъ еще въ самомъ недавномъ прошломъ употребляли препаратъ, получаемый настоящимъ обжиганіемъ квасцовъ. По послѣднему изданію нашей фармакопеи данный препаратъ приготовляется простымъ высушиваніемъ кристаллическихъ квасцовъ; названіе „жженыхъ квасцовъ", слѣдовательно, невѣрно и неумѣстно. Сверхъ того, что другія обезвоженныя соли, какъ напр. Natricum carbonicum siccum и проч. не опредѣляются какъ жженая сода и т. п., здѣсь прибавляется еще то обстоятельство, что въ обиходной жизни употребляютъ препаратъ, подъ названіемъ „жженыхъ квасцовъ", получаемый на самомъ дѣлѣ обжиганіемъ кристаллической соли.

Приготовленіе. Кристаллизованные каліевые квасцы содержатъ 45,6% кристаллизаціонной воды. При нагрѣваніи они плавятся при 80—90°, при 115° масса начинаетъ кипѣть, выдѣляя воду, дѣлается густою и при 300—350° улетучиваются послѣдніе остатки кристаллизаціонной воды, которая, превращаясь въ пары, массу вспучиваетъ и дѣлаетъ ноздреватою. При превышеніи послѣдней температуры выдѣляется немного сѣрной кислоты и остаются трудно растворимые основные квасцы.

Для полученія возможно хорошаго, всегда одинаковаго препарата, слѣдуетъ строго придерживаться температуръ, указанныхъ въ фармакопеѣ. Полученные такимъ образомъ „жженые квасцы" представляютъ по своему химическому составу просто обезвоженные квасцы, формулы $Al\,K(SO_4)_2$.—Настоящіе жженые квасцы получаются приведеннымъ ниже способомъ и содержатъ, кромѣ безводныхъ квасцовъ выше указаннаго состава, примѣси окиси алюминія Al_2O_3 и сѣрнокаліевой соли K_2SO_4, вслѣдствіе того, что при болѣе высокой температурѣ сѣрнокислый алюминіевая соль выдѣляетъ сѣрный ангидридъ, превращаясь въ окись алюминія:

$$Al_2(SO_4)_3 = Al_2O_3 + 3\,SO_3.$$

Въ глиняный горшокъ помѣщаютъ до $^1/_{20}$ его емкости кристаллизованные каліевые квасцы и ставятъ сосудъ на огонь, поддерживаемый углемъ. Квасцы сперва плавятся (при 92°), потомъ выдѣляютъ (при 115°) бо́льшую часть своей кристаллизаціонной воды. Расплавленная масса принимаетъ мало-по-малу видъ горячей глицериновой мази и сильно пѣнится, вслѣдствіе выдѣленія водяныхъ паровъ. Если образованіе пузырей дѣлается слишкомъ сильнымъ, то послѣдніе слѣдуетъ проколоть стекляннымъ или фарфоровымъ шпаделемъ. Мало-по-малу масса дѣлается со дна сосуда прозрачною и твердою. Если въ верхнемъ слоѣ остались только нѣкоторыя стекловидныя мѣста, то операцію прекращаютъ и массу отколачиваютъ отъ стѣнокъ

горшка. Если нагрѣваніе было произведено съ должною осторожностью, то и эти жженые квасцы будутъ имѣть формулу $Al\,K\,(SO_4)_2$. Но несмотря на всѣ предосторожности, температура на днѣ горшка всегда доходитъ до того, что улетучивается немного сѣрной кислоты, при образованіи окиси алюминія.

Свойства. Жженые (обезвоженные) каліевые квасцы фармакопеи представляютъ собою, какъ уже было сказано, просто безводные квасцы. Отъ порошка, полученнаго толченіемъ простыхъ кристаллическихъ квасцовъ, послѣдній препаратъ отличается тѣмъ, что имѣетъ видъ пушистаго, легкаго порошка, медленно растворяется въ водѣ и имѣетъ менѣе вяжущій вкусъ, чѣмъ первый.

Испытаніе. Безводные квасцы представляютъ собою легкій, пушистый, бѣлый порошокъ. Изъ красноватаго окрашиванія можно заключить о присутствіи желѣза. Они растворяются въ 30 ч. горячей воды, образуя почти прозрачный растворъ кислой реакціи. Раствореніе совершается медленно; нерастворенною остается окись алюминія, образующаяся вслѣдствіе слишкомъ сильнаго нагрѣванія при обезвоженіи. Незначительная муть въ растворѣ допускается.—При нагрѣваніи 10 g. безводныхъ квасцовъ въ фарфоровомъ или платиновомъ тиглѣ до начинающагося краснаго каленія, не должно получаться менѣе 9 g. остатка, въ противномъ случаѣ препаратъ не былъ освобожденъ отъ воды въ достаточномъ размѣрѣ. Допускается присутствіе 10% воды по той причинѣ, что безводные квасцы притягиваютъ влагу изъ воздуха. Слабое накаливаніе при опредѣленіи требуется потому, что въ болѣе сильномъ жару выдѣляется сѣрный ангидридъ, который ошибочно можно принять за воду. Въ остальномъ безводные квасцы должны имѣть ту же чистоту, какъ и кристаллизованные. При производствѣ реакцій слѣдуетъ брать растворы половинной концентраціи, чѣмъ указано при обыкновенныхъ квасцахъ.

Сохраненіе. Такъ какъ безводные квасцы притягиваютъ влагу изъ воздуха, то они должны быть сохраняемы въ хорошо закупоренной банкѣ.

Примѣненіе. Благодаря способности медленно растворяться въ водѣ, безводные квасцы служатъ, какъ слабое прижигающее. Въ видѣ мелкаго порошка ими пользуются, какъ присыпкою при кровотеченіяхъ, на изъязвленные соски, на такъ наз. дикое мясо, далѣе, они образуютъ составную часть зубныхъ порошковъ, глазныхъ присыпокъ и употребляются для вдуванія въ носъ, въ зѣвъ и гортань (при крупѣ).

На водочныхъ заводахъ употребляютъ жженые квасцы для просвѣтленія мутныхъ наливокъ. Для этой цѣли слѣдуетъ отпускать настоящіе жженые квасцы, такъ какъ просвѣтляющая способность послѣднихъ зависитъ отчасти отъ ихъ пористости, отчасти отъ содержанія въ нихъ глинозема. Для обезцвѣчиванія окрашенныхъ жидкостей жженые квасцы не годятся.

---

*54. Alumina hydrata.

Aluminium oxydatum hydratum. Aluminium hydricum. Hydras Aluminii. Argilla pura s. hydrata. Водная окись алюминія. Гидратъ алюминія. Гидрокись алюминія. Чистый глиноземъ. Thonerdehydrat.

Мѣстонахожденіе въ природѣ. Изъ гидратовъ алюминія встрѣчаются въ природѣ нѣсколько видовъ, такъ гидраргиллитъ $Al_2(OH)_6$, діаспоръ $Al_2O_2(OH)_2$, обѣ въ кристаллическомъ видѣ, но первое соединеніе растворяется въ содяной и

сѣрной кислотахъ, между тѣмъ какъ второе въ соляной кислотѣ не растворяется; затѣмъ б о к с и т ъ, съ примѣсью окиси желѣза и кремневой кислоты, образуя аморфную массу. Составъ послѣдняго можно выразить формулою $(Al\,Fe)_2\,O\,(OH)_4$. Онъ получилъ значеніе въ техникѣ при приготовленіи металлическаго алюминія и его соединеній.

Приготовленіе. 550 ч. квасцовъ растворяютъ въ 5000 ч. горячей перегнанной воды и еще горячій фильтрованный растворъ вливаютъ въ возможно горячій фильтрованный растворъ 650 ч. угленатріевой соли въ 2000 ч. перегнанной воды, сильно помѣшивая. При выдѣленіи углекислоты образуется осадокъ изъ гидрокиси алюминія:

$$\underset{\text{каліевые квасцы}}{Al_2K_2(SO_4)_4 \cdot 24\,H_2O} + \underset{\text{кристаллическая угленатріевая соль.}}{3\,(Na_2CO_3 \cdot 10\,H_2O)} =$$

$$\underset{\text{гидрокись алюминія.}}{Al_2(OH)_6 \cdot 2\,H_2O} + 3\,CO_2 + 3\,Na_2SO_4 + K_2SO_4 + 49\,H_2O$$

Осажденная гидрокись алюминія содержитъ сѣрнокислый натръ, который нельзя удалить простымъ промываніемъ. Вслѣдствіе этого поступаютъ такъ, что осадокъ промываютъ на полотняной колаторкѣ горячею водою до тѣхъ поръ, пока въ стекающей жидкости, подкисленной азотною кислотою, не получится лишь слабая реакція на сѣрную кислоту. Затѣмъ осадокъ растворяютъ, нагрѣвая его въ фарфоровой чашкѣ, въ достаточномъ количествѣ соляной кислоты, которой потребуется около 200 ч. уд. в. 1,130, изъ раствора выдѣляютъ снова гидрокись алюминія, вливая его въ слабый растворъ ѣдкаго амміака, который долженъ быть въ избыткѣ (около 200 ч. уд. в. 0,960), нагрѣваютъ до кипѣнія, пока не исчезнетъ запахъ амміака и промываютъ перегнанною водою на полотняной колаторкѣ до полнаго исчезновенія хлорной реакціи, наконецъ выжимаютъ между фильтровочною бумагою и просушиваютъ на воздухѣ. Получается около $^1/_3$ количества квасцовъ.

Двоекратное осажденіе требуется въ виду того, что при смѣшиваніи раствора квасцовъ съ щелокомъ сперва выдѣляется основная сѣрноалюминіевая соль, разлагающаяся съ угленатріевою солью, но не съ амміакомъ. При произведеніи перваго осажденія посредствомъ амміака въ препаратѣ осталась бы основная сѣрноалюминіевая соль. Во-вторыхъ, изъ перваго осадка очень трудно удалить простымъ промываніемъ слѣды сѣрнокислыхъ солей, вслѣдствіе чего является необходимымъ вторичное осажденіе гидрокиси алюминія амміакомъ изъ солянокислаго раствора перваго осадка. — Легкій, волюминозный осадокъ дѣлается значительно гуще и плотнѣе, если его подвергаютъ холоду ниже 0^0; послѣ этого онъ гораздо легче поддается промыванію.

Теоретическія замѣчанія. Гидрокись алюминія имѣетъ формулу $Al_2(OH)_6$ или $Al(OH)_3$ и получается при осажденіи растворимой алюминіевой соли амміакомъ или углекислымъ щелокомъ (Na_2CO_3, K_2CO_3, $(NH_4)_2CO_3$):

$$\underset{\substack{\text{сѣрноалюминіевая}\\\text{соль}}}{Al_2(SO_4)_3} + \underset{\text{амміакъ}}{6\,NH_3} + 6\,H_2O = \underset{\substack{\text{гидрокись}\\\text{алюминія.}}}{Al_2(OH)_6} + 3\,(NH_4)_2SO_4.$$

Если осажденіе было произведено при обыкновенной температурѣ, то гидрокись алюминія получается въ видѣ бѣлой, студенистой массы, при кипяченіи образуется бѣлый, непросвѣчивающій осадокъ. Просушенный при обыкновенной температурѣ осадокъ образуетъ твердую, роговидную массу, формулы $Al_2(OH)_6 + 2\,H_2O$, которая при нагрѣваніи, отпуская медленно воду, при 300^0 принимаетъ состав $Al_2O_2(OH)_2$; въ краснокалильномъ жарѣ улетучивается вся вода и остается окись алюминія Al_2O_3.

Не очень сильно накаленная гидрокись алюминія легко снова соединяется съ водою, нагрѣваясь, но при этомъ уже не получается соединенія съ опредѣленнымъ химическимъ составомъ, а получается смѣсь двухъ вышеприведенныхъ видоизмѣненій.

Свѣжеосажденная гидрокись алюминія легко растворяется въ крѣпкихъ кислотахъ, образуя съ ними соотвѣтствующія соли, большею частію легко растворимыя въ водѣ. (Въ слабыхъ, а также и въ органическихъ кислотахъ она не растворяется. Подобныя соли получаются обыкновенно разложеніемъ соотвѣтствующихъ баріевыхъ солей сѣрнокислымъ алюминіемъ). Сильно просушенная, даже полежавшая нѣкоторое время подъ водою, она дѣлается трудно растворимою въ кислотахъ.

Въ ѣдкихъ щелочахъ гидрокись алюминія растворяется и образуетъ такъ наз. алюминаты. При прибавленіи раствора ѣдкаго кали или натра къ раствору алюминіевой соли получается на холодѣ осадокъ, состоящій изъ гидрокиси алюминія,

$$Al_2(SO_4)_3 + 6\,KOH = 3\,K_2SO_4 + Al(OH)_6.$$

Послѣдній растворяется въ избыткѣ щелочи; гидрокись алюминія, слѣдовательно, играетъ по отношенію къ крѣпкимъ щелочамъ роль слабой кислоты:

$$Al_2(OH)_6 + 6\,KOH = 6\,H_2O + \underset{\text{алюминатъ калія.}}{Al_2(OK)_6}$$

Гидрокись алюминія растворяется также отчасти въ ѣдкомъ амміакѣ, вслѣдствіе чего послѣ осажденія первой посредствомъ амміака избытокъ послѣдняго выгоняется кипяченіемъ. Менѣе извѣстно то обстоятельство, что даже углекислыя щелочи (Na_2CO_3, K_2CO_3) въ состояніи растворить значительныя количества гидрокиси алюминія, но подобный растворъ, насыщенный при 40—50°, при охлажденіи выдѣляетъ большую часть растворенной гидрокиси.

Гидрокись алюминія существуетъ также въ двухъ растворимыхъ въ водѣ видоизмѣненіяхъ, изъ которыхъ первое, просушенное при 100°, имѣетъ составъ $Al_2O(OH)_4 = Al_2O_3 + 2\,H_2O$. Оно было приготовлено W. Crum'омъ, который взаимнымъ разложеніемъ уксусносвинцовой и сѣрноалюминіевой солей приготовилъ нормальный растворъ уксуснокислой алюминіевой соли, содержащаго около 4—5% глинозема. При нагрѣваніи растворъ разлагается, выдѣляя нерастворимую уксуснокислую алюминіевую соль, состава $Al_2(C_2H_3O_2)_4(OH)_2 + H_2O$. При кипяченіи этой соли въ продолженіе 1—2 часовъ съ 200 ч. воды она растворяется и растворъ разлагается при продолжительномъ кипяченіи (240 часовъ) въ уксусную кислоту, которая улетучивается, и растворимую гидрокись алюминія.

Другое видоизмѣненіе получилъ Graham, подвергая діализу растворъ хлористаго алюминія, насыщенный гидрокисью алюминія. Сквозь пергаментную перепонку діффундируетъ преимущественно соляная кислота, между тѣмъ какъ въ діализаторѣ остается растворимая гидрокись глинозема.

Свойства. Гидратъ алюминія представляется въ видѣ аморфнаго, легкаго, бѣлаго порошка (или бѣлыхъ кусковъ), не имѣющаго ни запаха, ни вкуса, ни реакціи на лакмусовыя бумажки; сильно прилипаетъ къ языку; не растворяется въ водѣ и спиртѣ, легко растворяется въ кислотахъ и ѣдкихъ щелочахъ, образуя алюминатъ калія или натрія. При нагрѣваніи въ водяной банѣ часть воды улетучивается, а при накаливаніи остается безводная окись алюминія (см. теорію). Нормальная водная окись алюминія, въ свѣжеприготовленномъ и просушенномъ при обыкновенной температурѣ видѣ, содержитъ 64,4% окиси алюминія и 34,6% воды. При нагрѣваніи, какъ уже сказано и даже при сохраненіи ея химическій составъ измѣняется, такъ что препаратъ обыкновенно является въ видѣ смѣси изъ $Al_2(OH)_6$ и $Al_2O_2(OH)_2$, въ неопредѣленной пропорціи.

Испытаніе. Для опредѣленія тождества препарата пользуются общими реакціями алюминіевыхъ соединеній, состоящими въ томъ, что 1) изъ раствора глинозема въ ѣдкомъ натрѣ хлористый аммоній выдѣляетъ бѣлый осадокъ гидрокиси алюминія, нерастворимый въ избыткѣ хлористаго аммонія и 2) при смачиваніи глинозема растворомъ азотно-

кобальтистой соли и накаливаніи паяльною трубкою на углѣ получается при остываніи голубая масса.

При опредѣленіи доброкачественности препарата обращаютъ вниманіе на нейтральную реакцію (растертая съ водою въ кашицеобразную массу гидрокись алюминія не должна измѣнять цвѣта лакмусовой бумаги—щелочная реакція указывала бы на присутствіе угленатріевой соли).—Препаратъ долженъ легко растворяться въ разведенныхъ кислотахъ и въ ѣдкихъ щелочахъ (просушенный при высокой температурѣ препаратъ трудно растворяется).

1) Къ раствору (1 : 20) испытуемой гидрокиси алюминія въ слабой соляной кислотѣ прибавляютъ 2—3 капли раствора азотнобаріевой соли, при чемъ допускается появленіе лишь слабой мути, зависящей отъ присутствія солей сѣрной кислоты, которыя могли оставаться въ не очень тщательно промытомъ препаратѣ.

2) Къ 10 ccm. такого же раствора (1 : 20) прибавляютъ 3 капли раствора желтой кровяной соли, при чемъ не должно сейчасъ же образоваться синяго окрашиванія жидкости, происходящаго отъ присутствія желѣза. Хотя фармакопея объ этомъ умалчиваетъ, но, какъ уже неоднократно было указано, слѣдуетъ обратить вниманіе на синее окрашиваніе, появляющееся сейчасъ-же по прибавленіи реактива.—Присутствіе мѣди вызвало бы красноватое окрашиваніе.

3) При кипяченіи глинозема съ водою, процѣживаніи жидкости и выпариваніи ея до суха, не должно получаться значительнаго остатка, указывающаго на присутствіе сѣрнонатріевой соли въ небрежно приготовленномъ препаратѣ.

Сохраненіе. Гидрокись алюминія сохраняется въ прохладномъ мѣстѣ въ хорошо закупоренной банкѣ, такъ какъ въ тепломъ мѣстѣ и на открытомъ воздухѣ она теряетъ воду и переходитъ въ другое, трудно растворимое въ кислотахъ, состояніе.

Примѣненіе. Медицинское примѣненіе гидрокиси алюминія довольно ограничено, ее назначаютъ иногда внутрь при кровяныхъ поносахъ, вмѣсто квасцовъ, какъ вяжущее. Часто ею пользуются при дѣтской холерѣ по 0,2—1,5 g. въ порошкахъ и въ микстурахъ, которыя должно взбалтывать. Въ фармаціи препаратъ примѣняется, какъ составляющее для пилюль, особенно съ Argent. nitric.

55. Aluminium sulfuricum.

Alumina sulfurica. Sulfas Aluminii s. aluminicus. Сѣрноалюминіевая соль. Сѣрнокислый глиноземъ. Aluminiumsulfat. Schwefelsaure Thonerde. Concentrirter Alaun. Sulfate d'alumine. Sulphate of alumina. Tersulphate of alumina.

Исторія. Послѣ того, какъ убѣдились, около 40 лѣтъ тому назадъ, что т[illegible] составную часть квасцовъ, которая имѣетъ техническое значеніе, представляет[illegible] сѣрноалюминіевая соль, послѣднюю начали приготовлять въ большихъ размѣрах[illegible] фабричнымъ путемъ и ввести въ употребленіе на красильныхъ, кожененныхъ и б[illegible] мажныхъ фабрикахъ.

Подъ названіемъ Alumcakes (квасцовыя лепешки) существовала въ т[illegible] р[illegible] говлѣ смѣсь изъ сѣрноалюминіевой соли и кремневой кислоты, получаемая дѣйствіе[illegible] сѣрной кислоты на бѣлую глину (кремнеалюминіевую соль). Подъ названіемъ A[illegible] n

mina-alum (глиноземо-квасцы), пользовались смѣсью сѣрноалюминіевой соли съ каліевыми квасцами, полученной дѣйствіемъ сѣрной кислоты на алюнитъ. Въ наше время производится сѣрноалюминіевая соль въ достаточно чистомъ видѣ для техническаго примѣненія, по недорогой цѣнѣ и—ради болѣе богатаго содержанія въ ней глинозема—опредѣляется названіемъ „концентрированныхъ квасцовъ“.— Въ природѣ кристаллизованная сѣрноалюминіевая соль $Al_2(SO_4)_3 + 18H_2O$ встрѣчается, какъ керамогалитъ, перистая соль (Haarsalz, Federsalz), въ видѣ продукта вывѣтриванія квасцовыхъ рудъ въ вулканическихъ мѣстностяхъ.

Торговые сорта. Въ торговлѣ извѣстны два сорта: 1) Aluminium sulfuricum, безъ желѣза, въ видѣ кристаллическихъ кусковъ, находящій себѣ техническое примѣненіе, особенно въ красильномъ искусствѣ и 2) Aluminium sulfuricum purissimum, въ видѣ мелкихъ кристалловъ, представляющій оффиціальный препаратъ.

Приготовленіе. Употребляемая въ техникѣ сѣрноалюминіевая соль получается изъ различныхъ матеріаловъ, напр.: изъ глины, боксита, кріолита. Продуктъ, назначенный для фармацевтическаго примѣненія, приготовляется теперь исключительно изъ гидрата глинозема (гидрокиси алюминія), получаемаго въ видѣ побочнаго продукта въ разнородныхъ отрасляхъ химическаго производства.

1) Фарфоровая глина (кремнеалюминіевая соль), возможно свободная отъ желѣза, обрабатывается сѣрною кислотою 60° Bé (камерною кислотою) въ чанахъ, выложенныхъ свинцомъ. При добровольномъ нагрѣваніи массы, образуется растворимая сѣрноалюминіевая соль и выдѣляется кремневая кислота. Изъ прозрачнаго раствора желѣзо выдѣляется, посредствомъ желтой кровяной соли, въ видѣ берлинской лазури и, послѣ осажденія послѣдней, свободный отъ желѣза растворъ выпаривается до тѣхъ поръ, пока онъ не застынетъ, при охлажденіи, въ кристаллическую массу.

2) Изъ кріолита приготовляется по описанному у Natrium carbonicum (см. тамъ) способу гидратъ глинозема, который превращается въ сѣрноалюминіевую соль, см. 4).

3) Бокситъ (минералъ, состоящій изъ глинозема, окиси желѣза, кремневой кислоты и воды) превращается въ растворимое состояніе сплавленіемъ съ содою или съ сѣрнонатріевою солью и углемъ. Изъ сплава извлекаютъ посредствомъ воды образующійся алюминатъ натрія и осаждаютъ изъ послѣдняго гидрокись алюминія помощью углекислоты.

4) Приготовленный какимъ-нибудь образомъ гидратъ глинозема $Al_2(OH)_6$ растворяется въ сѣрной кислотѣ 60° Bé, съ тою, однакожъ, предосторожностью, чтобы немного гидрата осталось въ избыткѣ и прозрачный растворъ выпаривается въ свинцовыхъ чанахъ до тѣхъ поръ, пока капля раствора при охлажденіи не застынетъ въ кристаллическую массу.

Для приготовленія чистой сѣрноалюминіевой соли приготовляется, прежде всего, чистая гидрокись алюминія, посредствомъ осажденія амміакомъ раствора свободныхъ отъ желѣза каліевыхъ квасцовъ. Затѣмъ растворяютъ гидрокись алюминія въ крѣпкой сѣрной кислотѣ, разбавленной 2 частями воды, при этомъ нагрѣвая и заботясь о томъ, чтобы немного гидрокиси алюминія осталось нерастворенною. Теплый растворъ фильтруется и выпаривается до тѣхъ поръ, пока капля его не застынетъ на стеклянной пластинкѣ въ твердую массу. Теперь даютъ массѣ остыть, иногда помѣшивая, и остывшую массу помѣщаютъ въ плотно закупориваемыя стеклянныя банки.

Также можно немного сгущенный, посредствомъ выпариванія, растворъ смѣшивать съ $1^1/_2$ объемомъ спирта, черезъ нѣсколько часовъ выдѣлившуюся массу помѣстить на полотняную колаторку, выжимать и просушить осторожно въ тепловатомъ мѣстѣ.

Химическій процессъ происходитъ во всѣхъ случаяхъ одинъ и тотъ же: окись (или гидрокись) алюминія образуетъ съ сѣрною кислотою сѣрноалюминіевую соль:

$$\underset{\text{окись алюминія}}{1.\ Al_2O_3} + \underset{\text{сѣрная кислота}}{3H_2SO_4} = 3H_2O + \underset{\text{сѣрноалюминіевая соль.}}{Al_2(SO_4)_3}$$

$$\underset{\text{гидрокись алюминія}}{2.\ Al_2(OH)_6} + \underset{\text{сѣрная кислота}}{3H_2SO_4} = 6H_2O + \underset{\text{сѣрноалюминіевая соль.}}{Al_2(SO_4)_3}$$

Свойства. Сѣрноалюминіевая соль представляетъ собою чешуйчатые, мелкіе, бѣлые, блестящіе кристаллы или кристаллическіе куски

(см. приготовленіе), формулы $Al_2(SO_4)_3 + 18\,H_2O$, т. е. съ 18 частицами кристаллизаціонной воды, не измѣняющіеся на воздухѣ. Соль сырѣетъ на воздухѣ въ томъ случаѣ, если она содержитъ свободную сѣрную кислоту. Растворяется въ 1,5 ч. воды при 15° С. и гораздо легче въ кипящей водѣ, образуя растворъ кислой реакціи и сладковато-вяжущаго вкуса; не растворяется въ спиртѣ, эѳирѣ, хлороформѣ и бензинѣ. При нагрѣваніи соль плавится, вспучивается и даетъ медленно растворимую въ водѣ безводную соль $Al_2(SO_4)_3$, при накаливаніи до яркокраснаго каленія выдѣляется сѣрный ангидридъ и остается чистая окись алюминія. Согласно выше приведенной формулѣ сѣрноалюминіевая соль должна содержать 15,42% окиси алюминія, 35,99% сѣрной кислоты и 48,59% воды, но количество кристаллизаціонной воды часто мѣняется вслѣдствіе испаренія.

Испытаніе. Для опредѣленія тождества испытуемаго препарата фармакопея приводитъ (какъ у квасцовъ) двѣ реакціи, по которымъ сѣрная кислота опредѣляется появленіемъ бѣлаго осадка сѣрнобаріевой соли отъ прибавленія къ раствору азотнобаріевой соли, а глиноземъ — посредствомъ ѣдкаго натра и хлористаго аммонія (см. Alumen стр. 279). Относительно постороннихъ веществъ обращено вниманіе на свободную сѣрную кислоту и желѣзо.

1) Профильтрованный [1]) водный растворъ (1 : 10) испытуемой соли долженъ быть безцвѣтенъ. При смѣшиваніи этого раствора съ равнымъ объемомъ $^1/_{10}$ нормальнаго раствора сѣрноватистонатріевой соли, по истеченіи 1 минуты допускается появленіе лишь слабой мути. Опытъ имѣетъ цѣлью опредѣлить присутствіе свободной сѣрной кислоты, болѣе чѣмъ въ слѣдахъ, такъ какъ слѣды ея допускаются. Сѣрноалюминіевая соль, не содержащая свободной сѣрной кислоты, не разлагаетъ (или только въ незначительной степени, по истеченіи 10 минутъ) сѣрноватистонатріевую соль. Свободная сѣрная кислота выдѣляетъ изъ послѣдней сѣру: $Na_2S_2O_3 + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + H_2O + SO_2 + S$. Тѣмъ, что продолжительность наблюденія ограничена 1 минутою, допускаются болѣе чѣмъ 2% свободной сѣрной кислоты.

2) При смѣшеніи 20 ccm. раствора сѣрноалюминіевой соли (1 : 10) съ 8 каплями (0,5 ccm.) раствора желтой кровяной соли, не должно тотчасъ-же образовываться синяго окрашиванія. Послѣднее можетъ происходить отъ желѣза, изъ котораго образуется берлинская синь (см. Alumen).

3) Хотя фармакопея этого не требуетъ, но не будетъ излишне произвести реакцію сѣроводородною водою въ растворѣ (1 : 10), причемъ темное окрашиваніе указывало бы на присутствіе свинца или мѣди, попадающихъ въ препаратъ отъ сосудовъ, употребляемыхъ при его приготовленіи.

Сохраненіе. Чтобы сохранить сѣрноалюминіевую соль отъ дѣйствія амміака, всегда находящагося въ воздухѣ жилыхъ помѣщеній и отъ испаренія кристаллизаціонной воды, она держится въ хорошо закупоренныхъ стеклянныхъ банкахъ при средней температурѣ.

---

[1]) Незначительныя примѣси кремневой кислоты и сѣрнокальціевой соли остаются нерастворенными.

Примѣненіе. Сѣрноалюминіевая соль употребляется особенно для инъекцій, съ цѣлью предохранить анатомическіе препараты отъ гніенія. Въ растворѣ 5—10 g. на 200 g. воды ею пользуются для примочекъ при нарывахъ, при гнилостныхъ язвахъ. Въ растворѣ 5—10 g. на 250—300 g. воды соль назначается съ успѣхомъ для впрыскиваній при вонючихъ выдѣленіяхъ изъ матки. Въ общемъ сѣрноалюминіевая соль употребляется такъ же, какъ и квасцы, но она дѣйствуетъ немного слабѣе послѣднихъ и болѣе вяжуще, чѣмъ Aluminium aceticum.

Внутрь даютъ сѣрноалюминіевую соль по 0,6—1,2—2,0 g. при тифозныхъ поносахъ, при кровохарканіи, gonorrhoe и проч.

Liquor aluminosus benzoino—carbolisatus Brunner состоитъ изъ 100 ч. Liquor aluminosus benzoïnatus Mentel и 3 ч. карболовой кислоты.

Растворъ Mentel'я состоитъ изъ 150 ч. простой сѣрноалюминіевой соли въ 1350 ч. воды, которыя смѣшиваются, послѣ прибавленія раствора 10 ч. бензойной смолы въ 10 ч. спирта, 60 ч. кипящей воды. Черезъ сутки фильтруютъ.

Въ фармакопею сѣрноалюминіевая соль помѣщена главнымъ образомъ для приготовленія Liquor Aluminii acetici.

---

56. Ammonium aceticum solutum.

Liquor s. Solutio Acetatis Ammonii. Spiritus s. Liquor Mindereri. Растворъ уксусноамміачной соли. Миндереровъ спиртъ. Ammoniumacetatlösung. Minderers Geist, Acétate d'ammoniaque liquide. Esprit de Mindererus. Acetate of ammonia.

Rp. Acidi acetici 30% partes duodecim..... 12
Ammonii caustici soluti 10% partes decem..... 10
Aquae destillatae circiter partes octo..... 8

Уксусная кислота смѣшивается съ амміакомъ, послѣ чего жидкость кипятится въ фарфоровой чашкѣ въ продолженіе нѣсколькихъ минутъ. По совершенномъ охлажденіи жидкость нейтрализуется амміакомъ, процѣживается сквозь пропускную бумагу и разбавляется такимъ количествомъ воды, чтобы всего раствора получилось тридцать частей и чтобы удѣльный вѣсъ его былъ отъ 1,032 до 1,034.

Исторія. Это, впрочемъ совершенное невинное, средство пріобрѣло извѣстность черезъ Minderer'a (+ 1621 въ Аугсбургѣ), лейбъ-медика германскаго императора. Boerhave сообщилъ въ 1732 году способъ приготовленія препарата изъ углеамміачной соли и уксусной кислоты. Съ самаго начала текущаго столѣтія данное средство приготовляется смѣшиваніемъ амміака съ уксусною кислотою.

Приготовленіе. Такъ какъ при смѣшеніи амміака съ уксусною кислотою выдѣляется значительное количество тепла, при чемъ амміакъ улетучивается въ газообразномъ видѣ, то операція производится не въ чашкѣ, а въ колбѣ или стклянкѣ, при чемъ уксусную кислоту прибавляютъ къ амміаку небольшими порціями. При болѣе значительныхъ количествахъ сосудъ, въ которомъ производится смѣшеніе, охлаждается тѣмъ, что его вставляютъ въ другой сосудъ съ холодною водою.

Готовую смѣсь, имѣющую слабокислую реакцію, слѣдуетъ вскипятить нѣсколько минутъ въ фарфоровой чашкѣ, съ цѣлью удаленія дегте-

*57. Ammonium benzoicum.

Benzoas Ammonii s. ammonicus. Бензойноаммiачная соль. Бензойный амміакъ. Ammoniumbenzoat. Benzoësaures Ammonium. Benzoate d'ammoniaque. Benzoate of ammonium.

Приготовленіе. Бензойноаммiачная соль получается насыщеніемъ бензойной кислоты амміакомъ,

$$C_6H_5COOH + NH_3 = C_6H_5COONH_4$$

или углеаммiачною солью,

$$3\,C_6H_5COOH + (NH_4H.CO_3 + NH_4NH_2.CO_2) = 2\,CO_2 + H_2O + 3\,C_6H_5COONH_4$$

углеаммiачная соль

причемъ поступаютъ слѣдующимъ образомъ:

10 ч. амміака (10%) смѣшиваютъ въ стеклянной колбочкѣ съ 7 ч. бензойной кислоты (приготовленной мокрымъ путемъ) и нагрѣваютъ осторожно въ водяной банѣ до полнаго растворенія кислоты. Горячій растворъ фильтруютъ и, въ случаѣ кислой реакціи, прибавляютъ немного амміака, чтобы послѣдній былъ въ избыткѣ. При остываніи жидкости въ закупоренной колбочкѣ выдѣляется бензойноаммiачная соль въ видѣ четырехугольныхъ табличекъ. Маточный разсолъ выпаривается осторожно, прибавляя къ нему по временамъ немного амміака, при чемъ получаются вторично кристаллы. Послѣдніе просушиваются въ сухомъ мѣстѣ при обыкновенной температурѣ между фильтровочной бумагою и помѣщаются въ сухія банки.

Свойства. Бензойноаммiачная соль образуетъ бѣлые, четырехгранные, листоватые кристаллы, растворимые въ 7 ч. холодной, 2 ч. кипящей воды и 28 ч. спирта. На воздухѣ бензойноаммiачная соль сырѣетъ, теряетъ амміакъ и превращается снова въ сухую массу, состоящую изъ к и с л о й бензойноаммiачной соли, $C_6H_5COONH_4.C_6H_5COOH$. Послѣдняя образуется также при добровольномъ испареніи раствора нейтральной соли и выдѣляется въ большихъ кристаллахъ, при чемъ часть послѣднихъ эффлоресцируетъ черезъ край кристализаціоннаго сосуда.— При нагрѣваніи раствора нейтральной соли улетучивается амміакъ и кислая соль выкристаллизовывается въ видѣ вѣерообразныхъ иголокъ или въ видѣ зернышекъ, смотря по тому, произошло-ли охлажденіе скоро или медленно. Кислая соль растворяется въ холодной водѣ труднѣе нейтральной.

Для опредѣленія т о ж д е с т в а препарата пользуются по фармакопеѣ слѣдующими реакціями: 1) къ 20 ccm. раствора бензойноаммiачной соли (1 : 20) прибавляютъ 1 каплю раствора хлорнаго желѣза, при чемъ образуется буроватый осадокъ, состоящій изъ бензойножелѣзной соли. Промытый и просушенный онъ растворяется въ соляной кислотѣ.— 2) Крѣпкая сѣрная кислота растворяетъ соль, не окрашиваясь въ бурый цвѣтъ и не разлагая послѣднюю. При разбавленіи такого сѣрнокислаго раствора водою, выдѣляются бѣлые, мелкіе, пушистые кристаллы, легко растворимые въ спиртѣ и эѳирѣ и состоящіе изъ чистой бензойной кислоты.—3) При взбалтываніи раствора соли съ растворомъ ѣдкаго натра выдѣляется амміакъ, какъ изъ всѣхъ амміачныхъ соединеній. Если обливаютъ 0,5—1 g. соли 6—8 ccm. раствора ѣдкаго натра, то слышится запахъ, при нагрѣваніи скорѣе, свободнаго амміака.—4) При осторожномъ нагрѣваніи сухой соли образуется бензонитрилъ, C_6H_5-CN, представляющій безцвѣтную жидкость съ горькоминдальнымъ запахомъ.

случаѣ, слабо-кислый.—Окрашенный растворъ можетъ содержать желѣзо или дегтеобразныя (эмпирейматическія), огнепостоянный остатокъ—неорганическія примѣси.

При испытаніи раствора сѣроводородомъ, сѣрнистымъ аммоніемъ (на металлы, какъ мѣдь, свинецъ, цинкъ), щавелеамміачною солью (известь), не должно образоваться ни окрашиванія, ни мути. Въ подкисленномъ азотною кислотою растворѣ, отъ прибавленія азотнобаріевой и азотносеребряной солей, допускается лишь слабая муть. Этимъ дозволяется, слѣдовательно, присутствіе слѣдовъ сѣрнокислыхъ и хлористыхъ соединеній, состоящихъ преимущественно изъ сѣрноамміачной соли, попавшей въ растворъ вмѣстѣ съ уксусною кислотою, загрязненною сѣрнистою кислотою, и изъ нашатыря или соляной кислоты, также дѣлающими препаратъ негоднымъ къ употребленію.

Сохраненіе. Въ возможно полныхъ стклянкахъ, въ темномъ, прохладномъ мѣстѣ. Въ не совсѣмъ полныхъ стклянкахъ кислая реакція появляется ранѣе, чѣмъ въ совершенно наполненныхъ.

Удѣльный вѣсъ растворовъ уксусноамміачной соли при 16° С., по Hager'y.

Проц. уксусно-амміачной соли.	Удѣльный вѣсъ.	Проц. уксусно-амміачной соли.	Удѣльный вѣсъ.	Проц. уксусно-амміачной соли.	Удѣльный вѣсъ.	Проц. уксусно-амміачной соли.	Удѣльный вѣсъ.
46	1,0860	35	1,0695	24	1,050	13	1,028
45	1,0845	34	1,0681	23	1,048	12	1,026
44	1,0830	33	1,0666	22	1,046	11	1,024
43	1,0815	32	1,0651	21	1,044	10	1,022
42	1,0800	31	1,0636	20	1,042	9	1,020
41	1,0785	30	1,062	19	1,040	8	1,018
40	1,0770	29	1,060	18	1,038	7	1,016
39	1,0755	28	1,058	17	1,036	6	1,014
38	1,0740	27	1,056	16	1,034	5	1,012
37	1,0725	26	1,054	15	1,032	4	1,010
36	1,0710	25	1,052	14	1,030	3	1,008

Удѣльный вѣсъ растворовъ убавляется или прибавляется между 8—20° С. при повышеніи или пониженіи температуры на 1° С. при содержаніи соли

отъ 5	до 10%	приблизительно на	0,0001
„ 11	„ 20 „	„	„ 0,00015
„ 21	„ 30 „	„	„ 0,0002
„ 31	„ 40 „	„	„ 0,00025
„ 41	„ 46 „	„	„ 0,0003

Примѣненіе. Наружно въ видѣ компрессовъ и втираній, для полосканія горла при воспалительныхъ процессахъ. Принятый внутрь, уксусноамміачный растворъ вызываетъ потъ; онъ не вызываетъ токсическихъ явленій и превращается въ организмѣ въ углеамміачную соль.

*57. Ammonium benzoicum.

Benzoas Ammonii s. ammonicus. Бензойноаммiачная соль. Бензойный амміакъ. Ammoniumbenzoat. Benzoësaures Ammonium. Benzoate d'ammoniaque. Benzoate of ammonium.

Приготовленіе. Бензойноаммiачная соль получается насыщеніемъ бензойной кислоты амміакомъ,

$$C_6H_5COOH + NH_3 = C_6H_5COONH_4$$

или углеаммiачною солью,

$$3\,C_6H_5COOH + (NH_4H.CO_3 + NH_4NH_2.CO_2) = 2\,CO_2 + H_2O + 3\,C_6H_5COONH_4$$

углеаммiачная соль

причемъ поступаютъ слѣдующимъ образомъ:

10 ч. амміака (10%) смѣшиваютъ въ стеклянной колбочкѣ съ 7 ч. бензойной кислоты (приготовленной мокрымъ путемъ) и нагрѣваютъ осторожно въ водяной банѣ до полнаго растворенія кислоты. Горячій растворъ фильтруютъ и, въ случаѣ кислой реакціи, прибавляютъ немного амміака, чтобы послѣдній былъ въ избыткѣ. При остываніи жидкости въ закупоренной колбочкѣ выдѣляется бензойноаммiачная соль въ видѣ четырехугольныхъ табличекъ. Маточный разсолъ выпаривается осторожно, прибавляя къ нему по временамъ немного амміака, при чемъ получаются вторично кристаллы. Послѣдніе просушиваются въ сухомъ мѣстѣ при обыкновенной температурѣ между фильтровочной бумагою и помѣщаются въ сухія банки.

Свойства. Бензойноаммiачная соль образуетъ бѣлые, четырехгранные, листоватые кристаллы, растворимые въ 7 ч. холодной, 2 ч. кипящей воды и 28 ч. спирта. На воздухѣ бензойноаммiачная соль сырѣетъ, теряетъ амміакъ и превращается снова въ сухую массу, состоящую изъ кислой бензойноаммiачной соли, $C_6H_5COONH_4.C_6H_5COOH$. Послѣдняя образуется также при добровольномъ испареніи раствора нейтральной соли и выдѣляется въ большихъ кристаллахъ, при чемъ часть послѣднихъ эффлоресцируетъ черезъ край кристализаціоннаго сосуда.— При нагрѣваніи раствора нейтральной соли улетучивается амміакъ и кислая соль выкристаллизовывается въ видѣ вѣерообразныхъ иголокъ или въ видѣ зернышекъ, смотря по тому, произошло-ли охлажденіе скоро или медленно. Кислая соль растворяется въ холодной водѣ труднѣе нейтральной.

Для опредѣленія тождества препарата пользуются по фармакопеѣ слѣдующими реакціями: 1) къ 20 ccm. раствора бензойноаммiачной соли (1 : 20) прибавляютъ 1 каплю раствора хлорнаго желѣза, при чемъ образуется буроватый осадокъ, состоящій изъ бензойножелѣзной соли. Промытый и просушенный онъ растворяется въ соляной кислотѣ.— 2) Крѣпкая сѣрная кислота растворяетъ соль, не окрашиваясь въ бурый цвѣтъ и не разлагая послѣднюю. При разбавленіи такого сѣрнокислаго раствора водою, выдѣляются бѣлые, мелкіе, пушистые кристаллы, легко растворимые въ спиртѣ и эѳирѣ и состоящіе изъ чистой бензойной кислоты.—3) При взбалтываніи раствора соли съ растворомъ ѣдкаго натра выдѣляется амміакъ, какъ изъ всѣхъ амміачныхъ соединеній. Если обливаютъ 0,5—1 g. соли 6—8 ccm. раствора ѣдкаго натра, то слышится запахъ, при нагрѣваніи скорѣе, свободнаго амміака.—4) При осторожномъ нагрѣваніи сухой соли образуется бензонитрилъ, $C_6H_5—CN$, представляющій безцвѣтную жидкость съ горькоминдальнымъ запахомъ.

Свойства. Бромистый аммоній фармакопеи представляетъ кристаллическій, бѣлый или слегка желтоватый порошокъ, если растворъ выпаривали до суха, между тѣмъ какъ посредствомъ кристаллизаціи получаются призматическіе кристаллы. Онъ имѣетъ уд. вѣсъ 2,330, соленый вкусъ, на воздухѣ медленно сырѣетъ и желтѣетъ; растворяется въ 2 ч. холодной (по другимъ источникамъ—въ 1,5 ч.) или въ 0,7 ч. горячей воды, въ 150 ч. холоднаго или 15 ч. кипящаго спирта и въ 800 ч. эѳира. Водный растворъ даетъ съ лакмусовою бумагою явно кислую реакцію. Какъ всѣ соединенія амміака, соль улетучивается при накаливаніи, но при высокой температурѣ разлагается, не плавясь (диссоціируетъ), въ амміакъ и бромистый водородъ, почему и невѣрно ее приготовлять возгонкою смѣси бромистаго калія съ сѣрноамміачною солью, какъ было предложено, потому что бромистоводородная кислота легко разлагается.

Въ нашей фармакопеѣ сказано, что бромистый аммоній на воздухѣ сырѣетъ и желтѣетъ. Но это отнюдь не бываетъ съ чистою солью, а только въ такомъ случаѣ, если соль содержитъ бромный аммоній или желѣзо. Послѣднее часто встрѣчается въ препаратѣ и находится въ свѣжеприготовленной соли въ видѣ бромистаго желѣза $FeBr_2$, которое не очень легко замѣчается, потому что имѣетъ въ чистомъ видѣ свѣтло-зеленоватый цвѣтъ. При храненіи препарата бромистое желѣзо окисляется въ основную бромную соль, имѣющую желтобурый цвѣтъ и теперь, смотря по количеству, придаетъ препарату болѣе или менѣе желтую окраску. Если въ бромистомъ аммоніи находится бромный аммоній NH_4BrO, то желтое окрашиваніе препарата можетъ появляться вслѣдствіе разложенія послѣдняго углекислотою воздуха. Водный растворъ бромистаго аммонія выдѣляетъ при кипѣченіи амміакъ, какъ уже сообщено при приготовленіи. По E d e r'y можно отгонять значительныя количества амміака, пропуская продолжительное время сквозь растворъ струю водяныхъ паровъ, или подвергая послѣдній перегонкѣ, при чемъ въ остаткѣ получается бромистый водородъ.

По тому же автору водный растворъ содержитъ при 15° C. бромистаго аммонія

при уд. вѣсѣ	1,0326 — 5%	при уд. вѣсѣ	1,1285 — 20%
„ „ „	1,0652 — 10%	„ „ „	1,1921 — 25%
„ „ „	1,0960 — 15%	„ „ „	1,2920 — 41,9%

Для опредѣленія тождества препарата поступаютъ, согласно фармакопеѣ, слѣдующимъ образомъ: 1) 0,1—0,2 g. бромистаго аммонія растворяютъ въ 20 ccm. воды, прибавляютъ около 0,5—0,1 ccm. (10—20 капель) хлорной воды, затѣмъ 5—10 ccm. хлороформа и взбалтываютъ. Послѣ выдѣленія хлороформа изъ водяной жидкости, послѣдняя оказывается болѣе или менѣе безцвѣтною, а хлороформъ окрашеннымъ въ желтый или красножелтый цвѣтъ. Слѣдуетъ избѣгать слишкомъ большого избытка хлорной воды, такъ какъ въ такомъ случаѣ образуется безцвѣтный хлористый бромъ.—2) Какъ всѣ амміачныя соединенія, такъ и бромистый аммоній выдѣляетъ амміакъ при нагрѣваніи съ ѣдкимъ натромъ. При обливаніи 0,5 — 1,0 g. соли, 6 — 8 ccm. раствора ѣдкаго натра освобождается амміакъ и узнается уже запахомъ, особенно при нагрѣваніи смѣси.

1) $NH_4Br + Cl = NH_4Cl + Br$

2) $NH_4Br + NaOH = NaBr + H_2O + NH_3$.

Приготовленіе. Бромистый аммоній можно получить насыщеніемъ бромистоводородной кислоты или амміакомъ, или углеамміачною солью.

$$HBr + NH_3 = NH_4Br \text{ или}$$
$$NH_4H.CO_3 + NH_4.NH_2CO_2 + 3HBr = 2CO_2 + H_2O + 3NH_4Br$$
углеамміачная соль.

Но такъ какъ при этомъ необходимо приготовлять сперва бромистый водородъ, то предпочитаютъ способъ полученія соли непосредственно изъ брома и амміака и поступаютъ слѣдующимъ образомъ:

Пользуются аппаратомъ, изображеннымъ на стр. 106, рис. 24 и помѣщаютъ въ колбу (a) ѣдкій амміакъ, лучше всего 20% (уд. вѣса 0.923), въ раздѣлительную воронку (b) бромъ и въ промывательную стклянку (d) немного воды, въ которой собираются переходящіе пары бромистаго аммонія и ѣдкаго амміака. При употребленіи 350 вѣсовыхъ частей брома вливаютъ въ колбу 520—530 вѣс. частей 20%-амміака. Какъ будетъ объяснено впослѣдствіи, выгоднѣе брать небольшой избытокъ амміака, чѣмъ требуется по теоріи; этотъ избытокъ принятъ въ свѣдѣніе въ выше означенной пропорціи.

Колбу (a) помѣщаютъ въ холодную воду, потому что реакція происходитъ очень бурно, особенно въ началѣ, и совершается при значительномъ выдѣленіи тепла. Осторожно открывая стеклянный кранъ воронки (b), впускаютъ въ амміакъ по каплямъ бромъ. Каждая капля брома, падающая въ амміакъ, вызываетъ шипѣніе и верхняя часть колбы наполняется бѣлыми парами бромистаго аммонія, которые такъ же, какъ и часть амміака, переходятъ въ промывательную стклянку вмѣстѣ съ выдѣлившимся азотомъ. Сообразно силѣ струи газа въ (d), регулируютъ прибавленіе брома. Перемѣщеніе происходитъ, аналогично перемѣщенію хлора съ амміакомъ, по слѣдующему уравненію:

$$4NH_3 + Br_3 = N + 3NH_4Br.$$

Если по теоретическимъ соображеніямъ пользовались бы количествомъ брома и амміака, указаннымъ формулою, то вслѣдствіе того, что нѣтъ возможности препятствовать улетучиванію амміака, въ концѣ операціи бромъ оказался бы въ избыткѣ. Послѣдній дѣйствовалъ бы на готовый уже бромистый аммоній, образуя очень опасный, взрывчатый бромистый азотъ:

$$\underset{\text{бромистый аммоній}}{NH_4Br} + 6Br = 4HBr + \underset{\text{бромистый азотъ.}}{NBr}$$

По прибавленіи всего количества брома къ содержимому колбочки, послѣдняя охлаждается, жидкость изъ (d) выливается обратно въ колбу черезъ раздѣлительную воронку и вся смѣсь оставляется въ покоѣ на 2—3 дня, смотря по количеству, взятому для производства. Если во время операціи или впослѣдствіи выдѣляются кристаллы, то послѣдніе растворяются прибавленіемъ воды, чтобы разложеніе могло совершаться по возможности безпрепятственно. Равнымъ же образомъ слѣдуетъ обратить вниманіе на то, чтобы жидкость была безцвѣтная и содержала избытокъ амміака; въ другомъ же случаѣ прибавляютъ столько амміака, чтобы жидкость получила сильно щелочную реакцію или запахла амміакомъ.

Къ концу операціи образуется, вслѣдствіе разжиженія амміака, безцвѣтное двойное соединеніе бромистаго бромаммонія $NH_4Br + xBr$, которое въ сухомъ видѣ легко разлагается, но въ водномъ растворѣ оказывается довольно постояннымъ. Если, въ виду этого, прибавляютъ къ раствору бромистаго аммонія разведенную сѣрную кислоту сейчасъ-же, по окончаніи реакціи, то растворъ принимаетъ желтый цвѣтъ, вслѣдствіе разложенія бромистаго бромаммонія и выдѣленія свободнаго брома:

$$2NH_4Br.xBr + H_2SO_4 = xBr + 2HBr + \underset{\text{сѣрноамміачная соль.}}{(NH_4)_2SO_4}.$$

Разложеніе названной двойной соли также совершается при продолжительномъ дѣйствіи амміака въ не очень крѣпкомъ растворѣ, причемъ одновременно образуется бромистый аммоній и выдѣляется азотъ. Если послѣ 2—3 дневнаго отстаиванія проб отъ прибавленной къ ней въ избыткѣ разведенной сѣрной кислоты, не окраш въ желтый цвѣтъ, растворъ фильтруютъ и выпариваютъ до суха въ водяной ба потому что при кипяченіи надъ огнемъ выдѣляется амміакъ и въ остаткѣ нах свободная бромистоводородная кислота. Остатокъ послѣ выпариванія легко ра рается въ крупный порошокъ.

раствору 1 g. бромистаго аммонія въ 19—20 ccm. воды, около 10 капель азотной кислоты и послѣ вскипѣнія жидкости еще 8 капель раствора желтой кровяной соли. Въ присутствіи желѣза жидкость принимаетъ синій или зеленый цвѣтъ (послѣдній является послѣдствіемъ смѣси желтаго цвѣта реактива съ берлинскою синью). Зеленое окрашиваніе, значитъ слѣды желѣза, по смыслу текста фармакопеи допускаются.

6) Такъ какъ продажный бромъ всегда содержитъ болѣе или менѣе хлора, то въ бромистомъ аммоніи допускается содержаніе 1,34% хлористаго аммонія. Опредѣленіе производится титрованіемъ, посредствомъ $^1/_{10}$-нормальнаго раствора азотносеребряной соли, 1 ccm. которой соотвѣтствуетъ 0,0098 g. NH_4Br или 0,00534 g. NH_4Cl. Слѣдовательно требуются для осажденія 0,3 g. NH_4Br 30,7 ccm., для осажденія же 0,3 g. NH_4Cl—56,18 ccm. $^1/_{10}$-нормальнаго раствора азотносеребряной соли. Или на

0,296 g. NH_4Br	30,16	ccm.	$^1/_{10}$ норм.	раствора	серебра
0,004 g. NH_4Cl	0,74	„	„	„	„
0,300 g. смѣси двухъ солей	30,90	„	„	„	„

Опредѣленіе хлора посредствомъ титрованія основывается на томъ, что въ растворахъ, содержащихъ хлористыя, бромистыя, іодистыя или ціанистыя соединенія, образованіе бурокрасной хромосеребряной соли происходитъ только послѣ того, когда названные галогены, а также и ціанъ, будутъ вполнѣ связаны съ серебромъ.

Для производства опредѣленія растираютъ около 4 g. бромистаго аммонія въ мелкій порошокъ и высушиваютъ въ теченіе 1—2 часовъ въ фарфоровой чашкѣ при 110—115°. Отъ сухого порошка отвѣшиваютъ точно 3 g., помѣщаютъ въ измѣрительную колбочку и послѣ растворенія разбавляютъ до 100 ccm. Отъ этого раствора отмѣряютъ пипеткою 10 ccm. въ стаканъ, разбавляютъ 25—30 ccm. воды, прибавляютъ 5—10 капель раствора хромокаліевой соли и титруютъ $^1/_{10}$-нормальнымъ растворомъ азотносеребряной соли, до появленія не исчезающаго краснаго окрашиванія посредствомъ Ag_2CrO_4.

Если до появленія окончательной реакціи потребовалось бы болѣе 30,9 ccm. $^1/_{10}$-нормальнаго раствора серебра, то находящееся въ препаратѣ количество хлористаго аммонія превышаетъ допускаемую норму и препаратъ является непригоднымъ. Въ случаѣ, если вышло бы менѣе 30,7 ccm. $^1/_{10}$-нормальнаго раствора серебра, то можетъ присутствовать іодъ.

7) Присутствіе іодистаго аммонія, впрочемъ, окажется только въ рѣдкихъ случаяхъ, но можетъ также придавать препарату желтый цвѣтъ, такъ какъ онъ легко разлагается. Указанная примѣсь опредѣляется тѣмъ, что растворяютъ 1 g. бромистаго аммонія въ 20 ccm. воды, прибавляютъ 1 каплю раствора хлорнаго желѣза и 10 ccm. хлороформа. Въ присутствіи іода, хлороформъ принимаетъ послѣ взбалтыванія фіолетовый цвѣтъ.

8) При нагрѣваніи 0,2—0,3 g. бромистаго аммонія на платиновой пластинкѣ, надъ голымъ огнемъ, не должно получаться никакого остатка огнепостоянныхъ веществъ.

Сохраненіе. Чистый препаратъ не требуетъ при сохраненіи никакихъ особыхъ мѣръ предосторожности, такъ какъ онъ довольно по-

Бромистый аммоній не содержитъ воды, имѣетъ, слѣдовательно, формулу NH_4Br. Его частичный вѣсъ=98. Содержитъ 17,35% амміака и 82,65% бромистаго водорода.

Испытаніе. Испытаніе препарата простирается на провѣрку выше приведенныхъ реакцій тождества, на опредѣленіе отсутствія примѣсей и совершенной летучести.

1) Фармакопея допускаетъ къ употребленію желтоватую соль. Какъ уже было сказано, причиною желтоватаго цвѣта или того, что соль со временемъ желтѣетъ, является присутствіе *желѣза*, рѣже бромнаго аммонія. Чистая соль бѣла и не измѣняется на воздухѣ. Испытаніе на обѣ примѣси см. далѣе.

2) Нѣсколько дециграммовъ испытуемой соли растираютъ въ фарфоровой ступкѣ, спускаютъ 2—3 капли разведенной сѣрной кислоты на стѣнку ступки и, нагибая послѣднюю, соединяютъ кислоту съ бѣлою солью. Если послѣдняя содержитъ примѣси бромной кислоты, то она окрашивается въ желтый цвѣтъ въ мѣстахъ, пропитанныхъ сѣрною кислотою, между тѣмъ, какъ остальная часть соли остается бѣлою.

$$2\,NH_4BrO_3 + H_2SO_4 = (NH_4)_2SO_4 + 2\,HBrO_3$$
$$5\,HBr + HBrO_3 = 3\,H_2O + 3\,Br_2$$

Этой реакціею можно опредѣлить присутствіе даже 0,02% *бромнаго аммонія*. Изящнѣе выходитъ, впрочемъ, слѣдующая реакція, при которой къ раствору 0,5 *g*. соли прибавляютъ 10—20 капель раствора крахмала съ іодистымъ цинкомъ и затѣмъ около 10 капель разведенной сѣрной кислоты. Если въ бромистомъ аммоніи находятся даже 0,004% NH_4BrO_3, то наблюдается ясное синее окрашиваніе, происходящее отъ іодистаго крахмала.

Впрочемъ, при тщательномъ предохраненіи отъ дѣйствія свѣта и воздуха, долгое время держится бѣлымъ даже препаратъ, содержащій бромный аммоній.

3) Металлы, преимущественно *мѣдь и свинецъ*, опредѣляются сѣроводородомъ въ растворѣ 1 : 10. Присутствіе мѣди узнается, впрочемъ, уже синимъ цвѣтомъ препарата.

4) Въ присутствіи *сѣрной кислоты* получается въ водномъ растворѣ (1 : 10), прибавленіемъ азотнобаріевой соли, извѣстный бѣлый осадокъ сѣрнобаріевой соли. И на оборотъ, разведенная сѣрная кислота произвела бы въ водномъ растворѣ ту же реакцію въ присутствіи *барія*.

Испытаніе на сѣрную кислоту и на барій дѣлается обязательнымъ въ виду того, что бромистый аммоній получается, кромѣ выше описаннаго способа, еще взаимнымъ разложеніемъ сѣрноамміачной соли и бромистаго барія, особенно въ фабричномъ производствѣ:

$$(NH_4)_2SO_4 + BaBr_2 = BaSO_4 + 2\,NH_4Br.$$

Если при томъ былъ взятъ избытокъ сѣрноамміачной соли или бромистаго барія, то это опредѣляется указаннымъ выше способомъ.

5) На *желѣзо* испытывается посредствомъ желтой кровяной соли. Какъ уже сказано, и въ бѣломъ препаратѣ можетъ находиться желѣзо, въ видѣ бромистаго желѣза, дающаго съ желтою кровяною солью не особо замѣтный бѣлый осадокъ. Чтобы дѣлать реакцію болѣе ясною, требуется окисленіе желѣза. Для этой цѣли прибавляютъ къ

раствору 1 g. бромистаго аммонія въ 19—20 ccm. воды, около 10 капель азотной кислоты и послѣ вскипѣнія жидкости еще 8 капель раствора желтой кровяной соли. Въ присутствіи желѣза жидкость принимаетъ синій или зеленый цвѣтъ (послѣдній является послѣдствіемъ смѣси желтаго цвѣта реактива съ берлинскою синью). Зеленое окрашиваніе, значитъ слѣды желѣза, по смыслу текста фармакопеи допускаются.

6) Такъ какъ продажный бромъ всегда содержитъ болѣе или менѣе хлора, то въ бромистомъ аммоніи допускается содержаніе 1,34% хлористаго аммонія. Опредѣленіе производится титрованіемъ, посредствомъ $^1/_{10}$-нормальнаго раствора азотносеребряной соли, 1 ccm. которой соотвѣтствуетъ 0,0098 g. NH_4Br или 0,00534 g. NH_4Cl. Слѣдовательно требуются для осажденія 0,3 g. NH_4Br 30,7 ccm., для осажденія же 0,3 g. NH_4Cl—56,18 ccm. $^1/_{10}$-нормальнаго раствора азотносеребряной соли. Или на

0,296 g. NH_4Br	30,16	ccm.	$^1/_{10}$ норм.	раствора	серебра
0,004 g. NH_4Cl	0,74	„	„	„	„
0,300 g. смѣси двухъ солей	30,90	„	„	„	„

Опредѣленіе хлора посредствомъ титрованія основывается на томъ, что въ растворахъ, содержащихъ хлористыя, бромистыя, іодистыя или цианистыя соединенія, образованіе бурокрасной хромосеребряной соли происходитъ только послѣ того, когда названные галогены, а также и цианъ, будутъ вполнѣ связаны съ серебромъ.

Для производства опредѣленія растираютъ около 4 g. бромистаго аммонія въ мелкій порошокъ и высушиваютъ въ теченіе 1—2 часовъ въ фарфоровой чашкѣ при 110—115°. Отъ сухого порошка отвѣшиваютъ точно 3 g., помѣщаютъ въ измѣрительную колбочку и послѣ растворенія разбавляютъ до 100 ccm. Отъ этого раствора отмѣряютъ пипеткою 10 ccm. въ стаканъ, разбавляютъ 25 — 30 ccm. воды, прибавляютъ 5—10 капель раствора хромокаліевой соли и титруютъ $^1/_{10}$-нормальнымъ растворомъ азотносеребряной соли, до появленія не исчезающаго краснаго окрашиванія посредствомъ Ag_2CrO_4.

Если до появленія окончательной реакціи потребовалось бы болѣе 30,9 ccm. $^1/_{10}$-нормальнаго раствора серебра, то находящееся въ препаратѣ количество хлористаго аммонія превышаетъ допускаемую норму и препаратъ является непригоднымъ. Въ случаѣ, если вышло бы менѣе 30,7 ccm. $^1/_{10}$-нормальнаго раствора серебра, то можетъ присутствовать іодъ.

7) Присутствіе іодистаго аммонія, впрочемъ, окажется только въ рѣдкихъ случаяхъ, но можетъ также придавать препарату желтый цвѣтъ, такъ какъ онъ легко разлагается. Указанная примѣсь опредѣляется тѣмъ, что растворяютъ 1 g. бромистаго аммонія въ 20 ccm. воды, прибавляютъ 1 каплю раствора хлорнаго желѣза и 10 ccm. хлороформа. Въ присутствіи іода, хлороформъ принимаетъ послѣ взбалтыванія фіолетовый цвѣтъ.

8) При нагрѣваніи 0,2—0,3 g. бромистаго аммонія на платиновой пластинкѣ, надъ голымъ огнемъ, не должно получаться никакого остатка отнепостоянныхъ веществъ.

Сохраненіе. Чистый препаратъ не требуетъ при сохраненіи никакихъ особыхъ мѣръ предосторожности, такъ какъ онъ довольно по-

стояненъ. Препаратъ фармакопеи, желтѣющій на воздухѣ, сохраняется, согласно предписанію, въ хорошо закупоренной стклянкѣ изъ темнаго стекла. При частомъ откупориваніи штанглаза улетучивается со-временемъ амміакъ и образуются слѣды бромистоводородной кислоты, которая, впрочемъ, примѣненію соли не препятствуетъ. Для сохраненія бѣлаго цвѣта соли, Hager рекомендуетъ помѣстить въ штанглазъ стеклянную трубочку, содержащую нѣсколько кусочковъ углеамміачной соли и слегка заткнутую кусочкомъ ваты. На 100 g. бромистаго аммонія достаточно 1 g. углеамміачной соли.

Примѣненіе. Терапевтическое дѣйствіе бромистаго аммонія равняется или, по крайней мѣрѣ, мало отличается отъ дѣйствія бромистаго калія. Онъ употребляется противъ коклюша и при растройствахъ нервной системы по 0,3—0,8 g. pro dosi; дѣтямъ даютъ по 0,1—0,4 *g*.

Высшій однократный пріемъ: 30 гранъ = 1,875 g.
Высшій суточный пріемъ: 2 драхмы = 7,50 g.

Въ фотографіи его употребляютъ для подготовленія пластинокъ для серебряной ванны.

---

59. Ammonium carbonicum.

Ammonium sesquicarbonicum. Carbonas Ammonii. Alkali ammoniacale s. volatile. Углеамміачная соль, Углекислый амміакъ. Аммоній. Ammoniumcarbonat. Hirschhornsalz. Carbonate d'ammoniaque. Sel volatile d'Angleterre.

Исторія. Въ 13 столѣтіи Raimundus Lullus, перегоняя гнилую мочу, получилъ Spiritus urinae, главную составную часть котораго, безъ сомнѣнія, образовала углеамміачная соль. Приготовленіе соли въ твердомъ видѣ, посредствомъ возгонки нашатыря съ поташомъ, приписывается Basilius Valentinus'y (въ 15 столѣтіи).—Но долго еще послѣ того думали, что летучія соли, приготовленныя изъ различныхъ органическихъ веществъ, владѣютъ различными цѣлебными свойствами. Такъ еще въ концѣ 17 столѣтія продавали за высокую цѣну англійскія капли, составляющія простую смѣсь углеамміачной соли съ какимъ нибудь эѳирнымъ масломъ. Фабриканты и торговцы при этомъ увѣряли, что находящаяся въ каплякъ летучая соль получается тѣмъ, что перегоняютъ 5 фунтовъ черепа отъ повѣшаннаго или другою неестественною смертью умершаго человѣка, съ просушенными виперами, оленьимъ рогомъ (по нѣмецки Hirschhorn; отсюда и нѣмецкое названіе Hirschhornsalz) и слоновою костью, каждаго по 2 фунта.

Болѣе точныя свѣдѣнія объ интересующемъ насъ предметѣ начали распространяться около половины 18 столѣтія, послѣ того, какъ Dossie (1758) доказалъ, что всѣ части животнаго тѣла даютъ углеамміачную соль одинаковаго достоинства.

Приготовленіе. Раньше получали углеамміачную соль при сухой перегонкѣ костей, роговъ и копытъ, при чемъ получались въ перегонѣ водянистая, щелочной реакціи, и дегтеобразная жидкости. Послѣдняя, извѣстная подъ названіемъ костянаго масла, Oleum animale foetidum, Oleum Cornu Cervi, перерабатывается на различныя пиридиновыя вещества и кромѣ того, употребляется въ значительномъ количествѣ въ ветеринарной практикѣ, для уничтоженія паразитовъ. Водянистый перегонъ содержитъ, кромѣ различныхъ продуктовъ пригорѣлаго свойства, углеамміачную соль и считался еще въ недавнемъ прошломъ оффицинальнымъ препаратомъ подъ названіемъ Liquor Ammonii pyro-

oleosus. Посредствомъ выпариванія перегона и повторной возгонки остатка съ углемъ получили, также употребляемое въ аптекахъ, Ammonium carbonicum pyro-oleosum s. Sal Cornu Cervi. Послѣднее соединеніе имѣетъ желтоватый цвѣтъ и непріятный, пригорѣлый запахъ. Измѣненный способъ приготовленія и т. д. послѣдняго препарата сообщается въ концѣ статьи.

Почти все количество употребляемой теперь углеамміачной соли добывается изъ амміачныхъ солей, получаемыхъ въ видѣ побочнаго продукта въ производствѣ свѣтильнаго газа: изъ хлористаго аммонія (нашатыря) и сѣрноамміачной соли. Тщательно произведенная смѣсь 4 ч. хлористаго или сѣрнокислаго аммонія съ 4 ч. мѣла (углекальціевой соли) и 1 ч. древеснаго угля помѣщается въ желѣзныя реторты, соединенныя съ камерами, въ которыхъ сгущается углеамміачная соль, вытѣсненная при накаливаніи ретортъ до слабо-краснаго каленія. Хлористый или сѣрнокислый кальцій остается въ ретортахъ:

$$4\ NH_4Cl + 2\ Ca\,CO_3 = NH_3 + H_2O + CO{<}^{OH}_{ONH_4} \cdot CO{<}^{NH_2}_{ONH_4} + 2\ Ca\,Cl_2$$

хлористый аммоній — углекальціевая соль — амміакъ — углеамміачная соль (продажная) — хлористый кальцій.

Выдѣляющійся въ то же время амміакъ впускается въ воду или сѣрную кислоту и перерабатывается дальше. На нѣкоторыхъ заводахъ употребляютъ углебаріевую соль (витеритъ), вмѣсто углекальціевой, и остатокъ перерабатываютъ на чистый хлористый барій $Ba\,Cl_2$.

Полученная возгонкою соль повергается вторичной возгонкѣ изъ цилиндрическихъ чугунныхъ ретортъ. Переходящіе пары сгущаются въ свинцовыхъ сосудахъ, цилиндрической или четырехугольной формы, охлаждаемыхъ водою.

Химія. Прежде думали, что въ продажной углеамміачной соли (въ обыденной жизни: аммоній) имѣется полутороамміачная соль, состоящая изъ двухъ частицъ двууглеамміачной и 1 частицы карбаминоамміачной солей,

$$2\,CO{<}^{OH}_{ONH_4} + CO{<}^{NH_2}_{ONH_4}$$

двууглеамміачная соль — карбаминоамміачная соль

Но въ 1878 г. H. Vogler доказалъ, что въ продажномъ продуктѣ не находятся 2, а только 1 частица двууглеамміачной съ 1 частицею карбаминоамміачной соли =

$$CO{<}^{OH}_{ONH_4} + CO{<}^{NH_2}_{ONH_4} \text{ или } C_2H_{11}N_3O_5.$$

При встрѣчѣ углекислоты съ амміакомъ въ сухомъ видѣ, образуется бѣлая кристаллическая масса, состоящая изъ карбаминоамміачной соли,

$$2\,NH_3 + CO_2 = CO{<}^{NH_2}_{ONH_4},$$

и переходящая легко, въ присутствіи сырости или воды, въ нейтральную углеамміачную соль.

$$CO{<}^{NH_2}_{ONH_4} + H_2O = CO{<}^{ONH_4}_{ONH_4}$$

нейтральная углеамміачная соль.

Въ сухомъ видѣ карбаминоамміачная соль легко распадается на свои составныя части: амміакъ и углекислоту.

$$CO{<}^{NH_2}_{ONH_4} = CO_2 + 2\,NH_3$$

То же самое происходитъ съ нею въ соединеніи съ двууглеамміачною солью въ продажномъ препаратѣ (аммоніи), при чемъ остается двууглеамміачная соль.

Карбаминовая кислота $CO{<}^{NH_2}_{OH}$, амидовое производное двухосновной углекислоты $CO{<}^{OH}_{OH}$, неизвѣстна въ свободномъ состояніи (такъ же какъ и углекислота въ указанномъ видѣ), но только въ соединеніяхъ, какъ напр. въ аммоніи. При обработкѣ аммонія крѣпкимъ спиртомъ, получается въ растворѣ карбаминоамміачная

соль, а двууглеамміачная соль остается нерастворенною. Непосредственное образованіе карбаминовой соли изъ амміака и углекислоты см. выше. Соли карбаминовой кислоты не осаждаютъ тяжелыхъ металловъ и щелочныхъ земель, только при нагрѣваніи выдѣляются углекислыя соли, вслѣдствіе того, что карбаминовая кислота, поглощая воду, превращается въ углекислоту.

При нагрѣваніи карбаминоамміачной соли въ запаянной трубочкѣ до 130—140° образуется, при отщепленіи воды, мочевина $CO<^{NH_2}_{NH_2}$.

При дѣйствіи амміака на сложные эѳиры углекислоты на холодѣ образуются сложные эѳиры карбаминовой кислоты, называемые уретанами, напр.:

$$\underset{\text{этиловый эѳиръ углекислоты}}{CO<^{OC_2H_5}_{OC_2H_5}} + NH_3 = \underset{\text{этиловый уретанъ}}{CO<^{NH_2}_{OC_2H_5}} + \underset{\text{спиртъ.}}{C_2H_5OH}$$

Уретаны представляютъ собою кристаллическія, летучія вещества, растворимыя въ спиртѣ, эѳирѣ и водѣ. Щелочами они разлагаются на углекислоту, амміакъ и спиртъ, при нагрѣваніи съ амміакомъ получается мочевина, напр.:

$$CO<^{NH_2}_{OC_2H_5} + NH_3 = CO<^{NH_2}_{NH_2} + C_2H_5.OH.$$

Нейтральная углеамміачная соль $CO<^{O\,NH_4}_{O\,NH_4}$ + H_2O получается, какъ выше указано, обработкою карбаминоамміачной соли водою или продажнаго аммонія небольшимъ количествомъ воды. Самымъ выгоднымъ способомъ приготовленія считается обрабатывать продажную углеамміачную соль съ Ammon. caustic. triplex въ продолженіе двухъ часовъ при 12° и оставшійся порошокъ скоро выжимать между бумагою. Изъ воднаго раствора нейтральная соль кристаллизуется въ табличкахъ или призмахъ, съ амміачнымъ запахомъ; на воздухѣ послѣднія скоро сырѣютъ, дѣлаются непрозрачными и превращаются, наконецъ, въ двууглеаммічную соль и воду.

Только эта нейтральная соль пригодна для наполненія нюхательныхъ стклянокъ.

Двууглеамміачная соль $CO<^{OH}_{ONH_4}$, находится въ гуано, иногда въ промывательныхъ аппаратахъ на газовыхъ заводахъ и получается вывѣтриваніемъ на воздухѣ нейтральной или продажной углеамміачной солей,

$$\underset{\text{продажная углеамміачная соль}}{CO<^{OH}_{ONH_4}.CO<^{NH_2}_{ONH_4}} = 2\,NH_3 + CO_2 + \underset{\text{двууглеамміачная соль}}{CO<^{OH}_{ONH_4}}$$

а также и при обработкѣ двухъ названныхъ соединеній углекислотою.

Она представляетъ бѣлый порошокъ или ромбическіе кристаллы, растворимые въ 15 ч. воды, съ соленымъ, охлаждающимъ вкусомъ, но безъ амміачнаго запаха. При нагрѣваніи до 60° соль распадается на двуокись углерода, амміакъ и воду. При повышеніи температуры и веденіи возгонки такъ, чтобы могло сгущаться немного воды, прежде чѣмъ газы успѣли снова соединяться при охлажденіи, образуется опять продажная углеамміачная соль.

Свойства. Оффицинальная (продажная) углеамміачная соль является въ видѣ безцвѣтныхъ, просвѣчивающихъ, твердыхъ кусковъ, съ волокнисто-кристаллическимъ строеніемъ, сильнымъ амміачнымъ запахомъ и щелочнымъ вкусомъ. На воздухѣ соль медленно вывѣтривается (см. химію), покрываясь бѣлымъ порошкомъ двууглеамміачной соли, которая уже болѣе не имѣетъ запаха. Отъ прибавленія кислотъ происходитъ сильное шипѣніе, вслѣдствіе выдѣленія углекислоты.

Какъ всѣ амміачныя соединенія, такъ и углеамміачная соль улетучивается, особенно въ теплотѣ. Карбаминовая кислота выдѣляется уже при обыкновенной температурѣ, между тѣмъ какъ вторая составная часть, т. е. двууглеамміачная соль улетучивается только при 60°, разлагаясь на амміакъ, углекислоту и воду.

$$\underset{\text{двууглеамміачная соль.}}{NH_4HCO_3} = NH_3 + CO_2 + H_2O.$$

О химическомъ составѣ оффицинальнаго препарата см. выше, химію. Онъ содержитъ 32,48% амміака, 56,2% углекислоты и 11,5% воды.

Не вывѣтрившаяся продажная углеамміачная соль растворяется въ 5 ч. холодной воды. Но въ растворѣ не имѣется уже болѣе двойнаго соединенія двууглеамміачной съ карбаминоамміачною солью, а существуетъ смѣсь двууглеамміачной съ нейтральною углеамміачною солью (см. химію), такъ какъ карбаминовая соль превращается водою въ нейтральную углеамміачную соль. Отъ прибавленія къ раствору амміака, образуется нейтральная углеамміачная соль:

$$\underset{\text{продажная углеамміачная соль въ водномъ растворѣ}}{NH_4HCO_3} + (NH_4)_2CO_3 + NH_3 = \underset{\text{нейтральная углеамміачная соль}}{2\,(NH_4)_2CO_3}$$

принятая фармакопеею какъ реактивъ. Спиртъ извлекаетъ изъ оффицинальнаго препарата карбаминоамміачную соль и оставляетъ двууглеамміачную соль нерастворенною. Если, вслѣдствіе того, прибавляютъ къ водному раствору оффицинальной соли 8—10 объемовъ спирта, то двууглеамміачная соль выдѣляется въ видѣ бѣлаго, кристаллическаго порошка (Offa Helmontii), между тѣмъ какъ карбаминоамміачная соль остается въ растворѣ.

Для приготовленія сатурацій можно руководствоваться слѣдующимъ отношеніемъ, по которому 10 g. углеамміачной соли требуютъ для нейтрализаціи:

11,2 g. Acidi citrici
12,5 g. Acidi tartarici
180,0 g. Aceti (6%) и
150,0 g. Succi Citri.

Испытаніе. Если имѣется въ рукахъ препаратъ, состоящій изъ плотныхъ, просвѣчивающихъ кусковъ, то изъ послѣднихъ свойствъ можно заключить объ отсутствіи нелетучихъ веществъ и слишкомъ большаго количества двууглеамміачной соли. На послѣднія примѣси изслѣдуютъ препаратъ, имѣющій видъ мелкихъ кусочковъ или даже порошкообразный. Далѣе, при изслѣдованіи крупныхъ кусковъ нужно брать среднюю пробу изъ раздробленнаго куска, такъ какъ послѣдніе не всегда однообразны, но отличаются различнымъ составомъ и различными свойствами.

1) На нелетучія примѣси испытываютъ нагрѣваніемъ 0,5—1 g. соли въ чашечкѣ въ водяной банѣ. При температурѣ водяной бани чистая углеамміачная соль совершенно улетучивается, между тѣмъ какъ нашатырь, сѣрноамміачная соль и огнепостоянныя примѣси при этой температурѣ трудно или вовсе не улетучиваются. Если послѣ продолжительнаго нагрѣванія получается остатокъ, то его нагрѣваютъ надъ огнемъ, чтобы убѣдиться, не улетучивается-ли онъ при болѣе высокой температурѣ. Если и это не удается, то въ препаратѣ находятся известковыя соли или другія нелетучія вещества.

2) Не разложившаяся, т. е. не вывѣтрившаяся углеамміачная соль растворяется въ 4 ч. холодной воды. Если фармакопея опредѣляетъ растворимость въ 5 ч. воды, то этимъ допускается присутствіе небольшаго количества двууглеамміачной соли, которая труднѣе растворяется (см. химію). Опредѣленіе растворимости соли производится

Примѣненіе. Для терапевтическихъ цѣлей углеамміачная соль рѣдко примѣняется. Ее даютъ по 0,2—0,6 g. въ растворѣ или порошкахъ или въ желатиновыхъ капсуляхъ. Смѣсь равныхъ вѣсовыхъ частей углеамміачной соли и порошкованной извести называется въ Англіи Smelling salt. Вмѣстѣ съ ароматическими веществами пользуются углеамміачною солью какъ нюхательнымъ средствомъ при обморокахъ, истерическихъ судорогахъ, астмѣ, эпилепсіи и пр. Нюхательными флакончиками, flacons rafraîchissants называются небольшія стклянки, наполненныя кусочками углеамміачной соли, облитыми крѣпчайшимъ амміакомъ и надушенными эѳирными маслами. Они служатъ, какъ предохраняющее отъ заразныхъ болѣзней дыхательныхъ органовъ.

Наибольшее количество углеамміачной соли употребляется булочниками подъ названіемъ „аммоній“, чтобы дѣлать тѣсто рыхлымъ. Съ нею же дѣлаются жидкіе дрожжи болѣе дѣйствительными при хлѣбопеченіи. Но слѣдуетъ замѣтить, что для означенной цѣли только можно пользоваться не вывѣтрившеюся солью, такъ какъ только таковая улетучивается при жарѣ хлѣбной печи, т. е. дѣлаетъ хлѣбъ рыхлымъ. Вывѣтривающуюся соль можно перерабатывать на Liquor Ammonii acetici, насыщеніемъ ее амміакомъ.

Ammonium carbonicum pyro-oleosum, которую раньше получали прямо при перегонкѣ животныхъ отбросокъ (см. выше) одна только испанская фармакопея еще предписываетъ для фармацевтическаго употребленія; теперь она приготовляется смѣшиваніемъ 1 ч. Oleum animale aethereum съ 32 ч. Ammonium carbonicum pulveratum. Вначалѣ бѣлый цвѣтъ смѣси со временемъ переходитъ въ темнобурый.—Сохраняется такъ же, какъ Ammon. carbonicum.

*60. Ammonium carbonicum solutum.

Liquor s. Solutio Ammonii carbonici s. Sesquicarbonatis ammonici. Растворъ углеамміачной соли.

Rr. Ammonii carbonici partem unam..... 1
Aquae destillatae partes quinque..... 5

Углеамміачная соль (оскобленная отъ верхняго бѣлаго, порошкообразнаго слоя, состоящаго преимущественно изъ двууглеамміачной соли) растирается въ ступкѣ, потомъ всыпается въ стклянку, прибавляется вода, и оставляется, при обыкновенной температурѣ, на сутки, при частомъ взбалтываніи жидкости, до совершеннаго растворенія соли. Послѣ этого растворъ процѣживается сквозь пропускную бумагу.

Жидкость прозрачная, безцвѣтная, совершенно улетучивающаяся при выпариваніи, уд. вѣсъ 1,070, съ 16,6% углеамміачной соли. Отъ прибавленія спирта образуется бѣлый осадокъ двууглеаміачной соли.

Испытаніе раствора производится такимъ же образомъ, какъ и Ammonium carbonicum № 59.

Растворъ углеамміачной соли назначенъ для облегченія при рецептурной работѣ. Его не слѣдуетъ приготовлять на продолжительное время. Химическій составъ воднаго раствора углеамміачной соли см. при Ammonium carbonicum стр. 301.

нимающій со временемъ желтоватый цвѣтъ (Ag_2CO_3). Азотносеребряная соль прибавляется въ избыткѣ, т. е. до тѣхъ поръ, пока въ отфильтрованной пробѣ дальнѣйшимъ прибавленіемъ азотносеребряной соли уже болѣе не будетъ замѣтно выдѣленіе углесеребряной соли или отъ прибавленія соляной кислоты получится незначительный осадокъ хлористаго серебра. Употребляя растворъ азотносеребряной соли 1 : 19, достаточно будетъ 20—21 ccm. послѣдняго для насыщенія 0,5 g. углеаммiачной соли. Фильтратъ имѣетъ щелочную реакцію.

Въ присутствіи сѣрноватистоаммiачной соли произведенный растворомъ серебра осадокъ имѣетъ болѣе или менѣе бурый цвѣтъ, вмѣсто желтоватаго. Отъ прибавленія азотной кислоты выдѣлившаяся углесеребряная соль шипитъ при раствореніи, и только послѣ полнаго растворенія можно наблюдать присутствіе хлора и тіосѣрной кислоты при выше указанныхъ условіяхъ. Предварительно убѣждаются лакмусовой бумагою, имѣетъ-ли растворъ кислую реакцію.

7) Такъ какъ продажная углеаммiачная соль представляетъ продуктъ сухой перегонки азотистыхъ веществъ, то разумѣется само-собою, что при испытаніи препарата на чистоту слѣдуетъ также обратить вниманіе на продукты пригорѣлаго свойства, образующіеся одновременно съ главнымъ продуктомъ. Чтобы убѣдиться въ ихъ присутствіи, пресыщаютъ по фармакопеѣ 1 g. испытуемой соли азотною кислотою и растворъ выпариваютъ въ водяной банѣ до-суха. Состоящій изъ азотноаммiачной соли остатокъ долженъ быть безцвѣтнымъ, т. е. не желтымъ и не краснымъ, что указывало бы на присутствіе веществъ ароматическаго ряда. При дальнѣйшемъ нагрѣваніи надъ открытымъ огнемъ сухая масса должна совершенно улетучиваться (провѣрочное испытаніе пробы 1)); но здѣсь надо быть осторожнымъ, такъ какъ легко могутъ образоваться взрывчатыя нитро-соединенія, могущія вспыхнуть при дальнѣйшемъ нагрѣваніи. То же самое происходитъ, если азотноаммiачную соль нагрѣваютъ вмѣстѣ съ органическими веществами.

Сохраненіе. Съ кусковъ углеаммiачной соли соскабливаютъ порошокъ и сохраняютъ ихъ въ хорошо закупоренныхъ банкахъ или жестянкахъ въ прохладномъ, сухомъ мѣстѣ, потому что соль улетучивается и въ присутствіи воздуха легко разлагается. При выдѣленіи аммiака и углекислоты распадается карбаминоаммiачная соль (см. выше) и остается лишенная запаха двууглеаммiачная соль, въ видѣ бѣлаго, мелкаго порошка. Вслѣдствіе всего этого не слѣдуетъ держать въ запасѣ соль, развѣшанную небольшими количествами для отпуска въ ручной продажѣ.

Порошокъ углеаммiачной соли не долженъ быть заготовляемъ въ большомъ запасѣ. Если требуется, по какимъ-либо обстоятельствамъ, сохранять растертую углеаммiачную соль, то ее, послѣ порошкованія въ фарфоровой ступкѣ, оставляютъ хорошо закрытою на ночь въ прохладномъ мѣстѣ и затѣмъ уже помѣщаютъ въ сосудъ. Только-что растертая соль, помѣщенная въ плотно закрытую стклянку, образуетъ сплошную, твердую массу, которую можно вынуть, только разбивая стклянку.

Слои соли, отлагающіеся въ штанглазѣ, особенно около пробки, состоятъ изъ карбаминоаммiачной соли, которая образуется соединеніемъ углекислоты и аммiака изъ разложившейся углеаммiачной соли.

Примѣненіе. Для терапевтическихъ цѣлей углеамміачная соль рѣдко примѣняется. Ее даютъ по 0,2—0,6 g. въ растворѣ или порошкахъ или въ желатиновыхъ капсуляхъ. Смѣсь равныхъ вѣсовыхъ частей углеамміачной соли и порошкованной извести называется въ Англіи Smelling salt. Вмѣстѣ съ ароматическими веществами пользуются углеамміачною солью какъ нюхательнымъ средствомъ при обморокахъ, истерическихъ судорогахъ, астмѣ, эпилепсіи и пр. Нюхательными флакончиками, flacons rafraîchissants называются небольшія стклянки, наполненныя кусочками углеамміачной соли, облитыми крѣпчайшимъ амміакомъ и надушенными эѳирными маслами. Они служатъ, какъ предохраняющее отъ заразныхъ болѣзней дыхательныхъ органовъ.

Наибольшее количество углеамміачной соли употребляется булочниками подъ названіемъ „аммоній“, чтобы дѣлать тѣсто рыхлымъ. Съ нею же дѣлаются жидкіе дрожжи болѣе дѣйствительными при хлѣбопеченіи. Но слѣдуетъ замѣтить, что для означенной цѣли только можно пользоваться не вывѣтрившеюся солью, такъ какъ только таковая улетучивается при жарѣ хлѣбной печи, т. е. дѣлаетъ хлѣбъ рыхлымъ.

Вывѣтривающуюся соль можно перерабатывать на Liquor Ammonii acetici, насыщеніемъ ее амміакомъ.

Ammonium carbonicum pyro-oleosum, которую раньше получали прямо при перегонкѣ животныхъ отбросокъ (см. выше) одна только испанская фармакопея еще предписываетъ для фармацевтическаго употребленія; теперь она приготовляется смѣшиваніемъ 1 ч. Oleum animale aethereum съ 32 ч. Ammonium carbonicum pulveratum. Вначалѣ бѣлый цвѣтъ смѣси со временемъ переходитъ въ темнобурый.—Сохраняется такъ же, какъ Ammon. carbonicum.

*60. Ammonium carbonicum solutum.

Liquor s. Solutio Ammonii carbonici s. Sesquicarbonatis ammonici. Растворъ углеамміачной соли.

Rr. Ammonii carbonici partem unam..... 1
Aquae destillatae partes quinque..... 5

Углеамміачная соль (оскобленная отъ верхняго бѣлаго, порошкообразнаго слоя, состоящаго преимущественно изъ двууглеамміачной соли) растирается въ ступкѣ, потомъ всыпается въ стклянку, прибавляется вода, и оставляется, при обыкновенной температурѣ, на сутки, при частомъ взбалтываніи жидкости, до совершеннаго растворенія соли. Послѣ этого растворъ процѣживается сквозь пропускную бумагу.

Жидкость прозрачная, безцвѣтная, совершенно улетучивающаяся при выпариваніи, уд. вѣсъ 1,070, съ 16,6% углеамміачной соли. Отъ прибавленія спирта образуется бѣлый осадокъ двууглеаміачной соли.

Испытаніе раствора производится такимъ же образомъ, какъ и Ammonium carbonicum № 59.

Растворъ углеамміачной соли назначенъ для облегченія при рецептурной работѣ. Его не слѣдуетъ приготовлять на продолжительное время. Химическій составъ воднаго раствора углеамміачной соли см. при Ammonium carbonicum стр. 301.

61. Ammonium causticum solutum.

Ammonia liquida. Liquor s. Solutio Ammonii caustici. Spiritus Salis Ammoniaci causticus. Водный растворъ ѣдкаго амміака. Ѣдкій амміакъ. Нашатырный спиртъ. Ammoniakflüssigkeit. Salmiakgeist. Aetzammon. Ammoniaque liquide. Alcali volatil. Solution aqueuse d'ammoniaque. Solution of ammonia.

Исторія. Съ углеамміачною солью былъ знакомъ уже Raimundus Lullius (въ 13 столѣтіи). Въ то время, по всей вѣроятности, не знали разницы между углеамміачною солью и ѣдкимъ амміакомъ. Hales въ 1727 г., дѣлалъ при нагрѣваніи хлористаго аммонія съ извѣстковымъ молокомъ нѣкоторыя набюденія, основываясь на которыя Priestley въ 1774 году открылъ амміачный газъ, который онъ назвалъ „щелочнымъ воздухомъ", Alcali volatile. Другіе изслѣдователи дали газу названіе „Alcali volatile salis ammoniacae", которое въ послѣдствіи было сокращено въ амміакъ. Названіе „нашатырный спиртъ" препаратъ получилъ отъ нашатыря, служащаго матеріаломъ для его приговленія.

Торговые сорта. Въ торговлѣ имѣются нѣсколько сортовъ нашатырнаго спирта. Сорта подъ названіемъ Liq. Ammonii caust. technic. не годятся въ фармацевтической практикѣ, гдѣ требуется Liquor Ammonii caust. pur. или puriss. Изъ послѣднихъ существуетъ въ продажѣ оффицинальный препаратъ съ 10% NH_3 (уд. вѣса=0,960), кромѣ того Liq. Ammon. caust. dupl. съ 20% NH_3 (уд. вѣса = 0,925) и третій сортъ съ 25% NH_3 (уд. вѣса = 0,910).

Концентрированные сорта препарата приготовляются для сокращенія платы за провозъ; при надобности они разбавляются перегнанною водою до требуемаго содержанія 10% NH_3 и уд. вѣса=0,960.

Общія замѣчанія. Амміакъ находится въ незначительномъ количествѣ въ воздухѣ, въ видѣ своихъ азотной, азотистой и углекислой солей. Онъ получается изъ своихъ составныхъ частей, если подвергнуть смѣсь азота и водорода дѣйствію электрическаго разряда. Далѣе, онъ образуется при раскисленіи азотной или азотистой кислотъ, при извѣстныхъ условіяхъ, и при гніеніи и сухой перегонкѣ органическихъ веществъ, содержащихъ азотъ. Главнымъ источникомъ для добыванія амміака служитъ въ настоящее время каменный уголь, или точнѣе сказать, побочные продукты, получаемые при сухой перегонкѣ каменнаго угля.

Каменный уголь содержитъ, круглымъ числомъ, 1% азота. Если его подвергаютъ сухой перегонкѣ, то получаются, въ видѣ нелетучаго остатка, коксъ, далѣе, газообразные продукты, служащіе для освѣщенія или отопленія, наконецъ сгущающіеся летучіе продукты, которые раздѣляются на водянистую часть, такъ наз. амміачную (или газовую) воду и на деготь. См. стр. 24.

Такъ наз. амміачная вода газовыхъ заводовъ содержитъ около 1% амміака, въ видѣ углеамміачной соли, сѣрнистаго и роданистаго аммонія. — На фабрикахъ, гдѣ занимаются добываніемъ амміака изъ амміачной воды, послѣдняя подвергается перегонкѣ съ известковымъ молокомъ въ большихъ, безпрерывно дѣйствующихъ аппаратахъ. При помощи хорошо дѣйствующихъ охладительныхъ приборовъ получается амміачный газъ, почти совершенно свободный отъ воды, впрочемъ съ примѣсью сѣрнистаго аммонія, пиридиновыхъ соединеній и другихъ летучихъ продуктовъ дегтя. Чтобы его очистить, газъ пропускаютъ

черезъ цѣлый рядъ промывательныхъ аппаратовъ, содержащихъ по очереди известковое молоко, сырую окись желѣза, древесный уголь, крѣпкій растворъ ѣдкаго натра, парафиновое масло и наконецъ впускаютъ его въ воду, которою онъ поглощается.

Бо́льшая часть амміачнаго газа, впрочемъ, перерабатывается на сѣрноаммiачную соль, при чемъ его впускаютъ непосредственно въ сѣрную кислоту (камерную кислоту 60%) и собираютъ выдѣляющіеся изъ послѣдней кристаллы.

Амміачные препараты въ послѣднее время стали очень дешевы, вслѣдствіе повсюду распространенной обработки каменнаго угля на коксъ и свѣтильный газъ.

Приготовленіе. Въ фармацевтической лабораторіи рѣдко приходится приготовлять ѣдкій амміакъ, потому что въ торговлѣ онъ имѣется въ довольно чистомъ видѣ за очень дешевую цѣну. Въ нѣкоторыхъ мѣстностяхъ, впрочемъ, отдаленныхъ отъ торговыхъ центровъ, можетъ иногда оказаться довольно выгоднымъ приготовленіе препарата въ собственной лабораторіи. Кромѣ того требуется иногда приготовленіе спиртнаго раствора амміачнаго газа (Spiritus Dzondii). Въ такихъ случаяхъ можно пользоваться слѣдующими указаніями.

12 ч. хорошей, свѣжей ѣдкой извести превращаютъ обливаніемъ 4 ч. воды въ сухой гидратъ извести и смѣшиваютъ послѣдній въ фарфоровой чашкѣ съ 10 ч. крупнаго порошка хлористаго аммонія. Эту смѣсь помѣщаютъ въ довольно объемистую колбу и примѣшиваютъ помощью деревянной палочки 20 ч. или столько воды, чтобы получилась однообразная кашица, наполняющая колбу не болѣе, чѣмъ на половину. Колбу закрываютъ каучуковою или хорошею простою пробкою, въ которую вставлены вельтерская предохранительная и газоотводная трубки; послѣднюю соединяютъ съ промывательною стклянкою, содержащую немного воды, а газоотводную трубу изъ промывательнаго аппарата опускаютъ въ стклянку съ 20 ч. холодной, перегнанной воды. Стеклянная труба должна дойти до дна наполненнаго водою пріемника, который тщательно охлаждается. Исключая послѣднее отклоненіе, можно пользоваться аппаратомъ, изображеннымъ на рис. 22 стр. 103.

Прежде чѣмъ наполнять смѣсью, аппаратъ составляется и всѣ соединительныя мѣста провѣряются, не пропускаютъ-ли они газа. Если все оказывается въ порядкѣ, то наполненную колбу, соединенную съ остальными частями, помѣщаютъ въ песчаную баню и нагрѣваютъ, сначала осторожно, а къ концу операціи немного сильнѣе. Когда прекращается выдѣленіе пузырей, то открываютъ соединительное мѣсто между колбою и промывательною стклянкою и вливаютъ въ колбу достаточное количество воды, чтобы растворить образовавшійся тамъ хлористый кальцій, съ цѣлью очистить колбу безъ препятствій.

Насыщенная амміакомъ вода затѣмъ разбавляется перегнанною водою до требуемаго удѣльнаго вѣса. Напр., 20 ч. жидкости, находящейся въ пріемникѣ и показывающей при 15° С. уд. вѣсъ 0,940, слѣдуетъ разбавить до 31½ ч. перегнанною водою, чтобы получить 10% амміачный растворъ или съ уд. вѣсомъ 0,960 при 15° С. Какъ видно изъ помѣщенной ниже таблицы, амміачный растворъ уд. вѣса 0,940 содержитъ 15,63% амміака, жидкость уд. вѣса 0,960=10%, слѣдовательно 10 : 15,63 = 20 : 31,26.—Если имѣются двѣ амміачныя жидкости различнаго уд. вѣса, т. е. различной крѣпости, и желательно получить изъ нихъ 10% амміачной растворъ, то поступаютъ согласно слѣдующему примѣру: 5 kg. ѣдкаго амміака уд. вѣса 0,924 или съ 20,5% NH_3 слѣдуетъ разбавить жидкостью уд. вѣса 0,978 съ 5,3% NH_3 до уд. вѣса 0,960 или съ 10% NH_3. Первая жидкость содержитъ 10,5% больше, вторая 4,7% меньше амміака, чѣмъ требуется. Эти цифры находятся въ обратномъ порядкѣ вѣсовыхъ количествъ жидкостей, требуемыхъ для смѣшиванія: 4,7 : 10,5 = 5 kg. : x (= 11,17) kg.

Также поступаютъ и наоборотъ, если желаютъ довести слабую жидкость до извѣстной крѣпости, смѣшивая ее съ болѣе крѣпкою. Если, напр., желаютъ 11,17 kg. ѣдкаго амміака съ 4,7% NH_3 довести до содержанія 10%, смѣтеніемъ съ растворомъ съ 20,5% NH_3, то формула вычисленія представляется въ слѣдующимъ видѣ: 10,5 : 4,7 = 11,17 kg. : x (= 5) kg.

Стеклянныя колбы примѣнимы только для полученія амміака въ небольшомъ ко-

личествѣ. Для приготовленія препарата въ болѣе крупныхъ размѣрахъ употребляютъ чугунные кубы съ желѣзными или оловянными трубами (рис. 57). Соединительныя мѣста замазываются смѣсью сурика съ глицериномъ. Промывательный аппаратъ сдѣланъ изъ жести и находится въ деревянномъ сосудѣ. Вмѣсто нашатыря употребляютъ сѣрноаммiачную соль. Предохранительная труба закрывается ртутью.

Амміакъ въ газообразномъ видѣ получается, удобнѣе всего, посредствомъ нагрѣванія крѣпкаго нашатырнаго спирта въ водяной банѣ. Разумѣется, что здѣсь слѣдуетъ пользоваться стеклянными аппаратами. Если газъ требуется въ сухомъ видѣ, то его пропускаютъ черезъ трубу, наполненную ѣдкою известью.

Свойства. а) газообразнаго амміака. Послѣдній представляется въ видѣ безцвѣтнаго газа, характернаго, весьма проницательнаго, вызывающаго слезы, запаха. Его уд. вѣсъ (H = 1) равняется 8,5, по

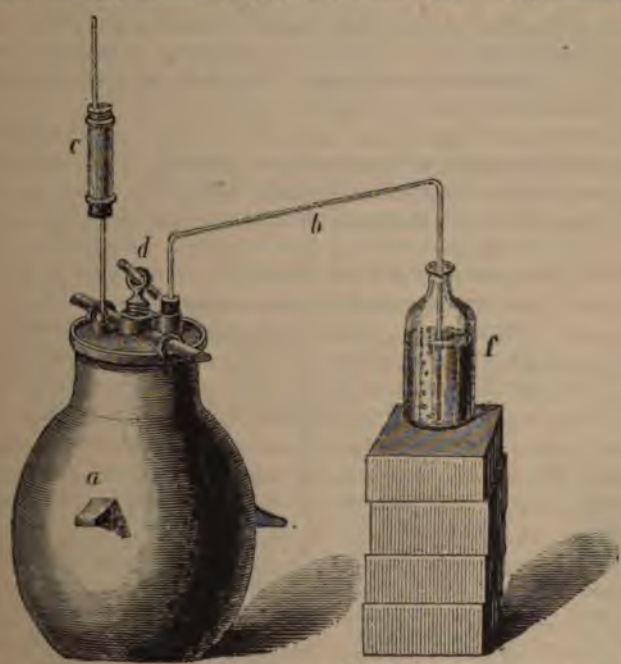


Рис. 57. Чугунный кубъ для приготовленія ѣдкаго амміака. $^1/_{10}$ нат. величины.

отношенію къ воздуху (= 1) = 0,591. Подъ давленіемъ 6,5 атмосферъ при 10° или при нормальномъ атмосферномъ давленіи при — 40° онъ сгущается въ безцвѣтную жидкость уд. вѣса 0,613, застывающую при —80° въ безцвѣтную, кристаллическую массу. При прекращеніи давленія разжиженный амміакъ очень быстро превращается въ газообразное состояніе, при чемъ появляется значительное количество холода; послѣднимъ явленіемъ пользуются для искусственнаго производства льда.

Амміачный газъ легко растворяется въ водѣ, спиртѣ и эѳирѣ. 1 объемъ воды растворяетъ при 0° = 1050 объемовъ, при 10° = 813, при 15° = 727, при 20° = 654 объемовъ NH_3.

Относительно своихъ химическихъ свойствъ амміакъ представляетъ одноатомное основаніе. Красную лакмусовую бумагу онъ окрашиваетъ въ интенсивно синій цвѣтъ, исчезающій черезъ нѣкоторое время, вслѣдствіе улетучиванія амміака. Съ кислотами онъ соединяется, образуя соли:

$$NH_3 + HCl = NH_4Cl.$$

Изъ растворовъ солей многихъ металловъ амміакъ выдѣляетъ окиси и гидрокиси послѣднихъ (за исключеніемъ, напр., ртутныхъ солей), но изъ растворовъ своихъ соединеній онъ освобождается болѣе сильными основаніями (KOH, Na OH, $Ca(OH)_2$, $Sr(OH)_2$, $Ba(OH)_2$).

Съ нѣкоторыми солями амміакъ образуетъ соединенія. Хлористый кальцій, напр., съ нимъ соединяется и даетъ „хлористый кальцій-аммоній". Вслѣдствіе этого нельзя пользоваться хлористымъ кальціемъ для просушиванія амміачнаго газа. Для этой цѣли употребляютъ ѣдкую известь. Частичный вѣсъ амміака NH_3=17.

b) воднаго раствора. Въ водномъ растворѣ амміакъ находится, по всей вѣроятности, въ видѣ гидрата=гидрокись аммонія NH_4OH или $NH_3 . H_2O$. При нагрѣваніи воднаго раствора изъ послѣдняго можно выдѣлить весь амміакъ, на чемъ основывается большинство способовъ опредѣленія амміака. Водный растворъ отличается отъ спиртнаго тѣмъ, что онъ не горючъ.

Въ химическомъ отношеніи водный растворъ владѣетъ всѣми свойствами, указанными уже для газообразнаго амміака. Такъ какъ оффицинальный растворъ амміака долженъ содержать 10% NH_3, то частичному вѣсу соединенія NH_3 (17) соотвѣтствуютъ 170 частей амміачнаго раствора.

Удѣльный вѣсъ амміачныхъ растворовъ при 15° C. по Lunge и Wiernick'y.

Удѣльный вѣсъ при 15° C.	Проценты NH_3	1 литръ содержитъ NH_3 при 15° C. g.	Измѣненіе уд. вѣса при + 1° на	Удѣльный вѣсъ при 15° C.	Проценты NH_3	1 литръ содержитъ NH_3 при 15° C. g.	Измѣненіе уд. вѣса при + 1° на
1,000	0,00	0,0	0,00018	0,940	15,63	146,9	0,00039
0,998	0,45	4,5	0,00018	0,938	16,22	152,1	0,00040
0,996	0,91	9,1	0,00019	0,936	16,82	157,4	0,00041
0,994	1,37	13,6	0,00019	0,934	17,42	162,7	0,00041
0,992	1,84	18,2	0,00020	0,932	18,03	168,1	0,00042
0,990	2,31	22,9	0,00020	0,930	18,64	173,4	0,00042
0,988	2,80	27,7	0,00021	0,928	19,25	178,6	0,00043
0,986	3,30	32,5	0,00021	0,926	19,87	184,2	0,00044
0,984	3,80	37,4	0,00022	0,924	20,49	189,3	0,00045
0,982	4,30	42,2	0,00022	0,922	21,12	194,7	0,00046
0,980	4,80	47,0	0,00023	0,920	21,75	200,1	0,00047
0,978	5,30	51,8	0,00023	0,918	22,39	205,6	0,00048
0,976	5,80	56,6	0,00024	0,916	23,03	210,9	0,00049
0,974	6,30	61,1	0,00024	0,914	23,68	216,3	0,00050
0,972	6,80	66,1	0,00025	0,912	24,33	221,9	0,00051
0,970	7,31	70,9	0,00025	0,910	24,99	227,4	0,00052
0,968	7,82	75,7	0,00026	0,908	25,65	232 9	0,00053
0,966	8,33	80,5	0,00026	0,906	26,31	238,3	0,00054
0,964	8,84	85,2	0,00027	0,904	26,98	243,9	0,00055
0,962	9,35	89,9	0,00028	0,902	27,65	249,4	0,00056
0,960	9,91	95,1	0,00029	0,900	28,33	255,0	0,00057
0,958	10,47	100,3	0,00030	0,898	29,01	260,5	0,00058
0,956	11,03	105,4	0,00031	0,896	29,69	266,0	0,00059
0,954	11,60	110,7	0,00032	0,894	30,37	271,5	0,00060
0,952	12,17	115,9	0,00033	0,892	31,05	277,0	0,00060
0,950	12,74	121,0	0,00034	0,890	31,75	282,6	0,00061
0,948	13,31	126,2	0,00035	0,888	32,50	288,6	0,00062
0,946	13,88	131,3	0,00036	0,886	33,25	294,6	0,00063
0,944	14,46	136,5	0,00037	0,884	34,10	301,4	0,00064
0,942	15,04	141,7	0,00038	0,882	34,95	308,3	0,00065

транспорта все количество разливаютъ въ стклянки съ притертыми пробками, но никогда не оставляютъ въ баллонахъ съ простыми пробками.

Примѣненіе. Въ неразведенномъ видѣ амміакъ раздражаетъ кожу, вызываетъ жженіе и красноту, при продолжительномъ дѣйствіи появляются пузыри, и ткань разрушается. При вдыханіи въ разведенномъ видѣ амміакъ вызываетъ чиханіе и увеличиваетъ выдѣленія слизистыхъ оболочекъ. Въ концентрированномъ видѣ онъ вызываетъ сильныя заболѣванія, даже смерть.

Внутрь дается ѣдкій амміакъ въ самыхъ небольшихъ дозахъ какъ возбуждающее, которое увеличиваетъ выдѣленія слизистой оболочки и вызываетъ потъ. Наружно противъ укусовъ насѣкомыхъ, какъ нюхательное при обморокахъ, насморкѣ, рѣдко для ингаляцій. Главное примѣненіе амміака въ медицинѣ заключается въ его свойствѣ раздражать кожу, вслѣдствіе чего имъ пользуются при различнаго рода втираніяхъ (см. Linimenta) отъ ревматическихъ болей, мигрени и проч.

Примѣненіе ѣдкаго амміака въ домашнемъ хозяйствѣ и въ техникѣ очень разностороннее.

---

62. Ammonium chloratum.

Chloretum Ammonii. Ammonium hydrochloratum s. muriaticum. Hydrochloras s. Murias Ammonii. Sal ammoniacum s. volatile. Flores Salis ammoniaci. Хлористый аммоній. Нашатырь. Salmiak. Ammoniumchlorid. Chlorammonium. Muriate ou Hydrochlorate d'ammoniaque. Chlorure ammonique. Chlorure d'ammonium. Hydrochlorate or Chlorhydrate of Ammonia. Chloride of Ammonium. Muriate of Ammonia. Sal ammoniac.

Исторія. Геродотъ въ 5 столѣтіи до Р. Хр. уже описываетъ соль, имѣющую отношеніе къ нашатырю. Геберъ въ 8 столѣтіи приготовлялъ нашатырь изъ гнилой мочи и поваренной соли и сообщилъ способъ очистки препарата. Sal ammoniacum писателей ранѣе 7 столѣтія по всей вѣроятности представляетъ соль, встрѣчающуюся въ природѣ (каменную соль). Въ 15 столѣтіи существовалъ въ торговлѣ нашатырь, встрѣчающійся въ природѣ въ вулканическихъ мѣстностяхъ. Съ 13 столѣтія въ Европѣ продавали нашатырь, получаемый изъ Египта и только въ 18 столѣтіи были устроены фабрики въ Голландіи, Франціи, Англіи и Германіи. Какимъ способомъ получили нашатырь въ Египтѣ—неизвѣстно, а также неизвѣстна цѣль его употребленія. Іезуитъ Sicard оставилъ намъ описаніе нашатырной фабрики, существующей въ 1720 г. въ Дамайерѣ въ Египтѣ. Въ серединѣ прошлаго столѣтія (1759) Gravenhorst устроилъ первую нашатырную фабрику въ Германіи.

Мѣстонахожденіе въ природѣ. Нашатырь не рѣдко встрѣчается, какъ продуктъ вулканической дѣятельности, обыкновенно въ смѣси съ другими веществами, въ трещинахъ и щеляхъ въ лавѣ около вулкановъ Италіи. Вулканы средней Америки (Гватемала) развиваютъ обильные пары нашатыря, образующаго толстые слои около кратеровъ. Нашатырь, встрѣчающійся въ природѣ, имѣетъ желтоватый или сѣроватый цвѣтъ, немного просвѣчивающійся или прозрачный, сверху тусклый или съ нѣкоторымъ блескомъ, съ волокнистымъ, но часто и раковистымъ и аморфнымъ, иногда блестящимъ изломомъ. Нашатырь образуетъ обыкновенную составную часть мочи и твердыхъ испражненій большинства четвероногихъ животныхъ.

Происхожденіе названія. Названіе Sal ammoniacum нашатырь получилъ отъ песка либійской пустыни, въ которомъ онъ былъ найденъ и откуда онъ поступилъ впервые въ торговлю. Basilius Faber пишетъ въ своемъ Thesaurus: Ammoniacus sal, qui sub arenis in laminas concretas invenitur in Cyrenaica regione, ab ἄμμος, arena, quod et Plinius ostendit, sic habens 31,7 de salis generibus: Cyrenaici tractus nobilitantur Ammoniaco, et ipso, quia sub arenis inveniatur, appellato. Iupiter Ammon (изображеніе Юпитера съ двумя бараньими рогами) имѣлъ своихъ поклон-

4) Къ 10 ccm. ѣдкаго амміака прибавляютъ 15 ccm. уксусной кислоты. 10 ccm. такой жидкости, имѣющей теперь кислую реакцію, не должны a) измѣняться по прибавленіи азотнобаріевой соли. Въ препаратѣ, содержащемъ сѣрноамміачную соль, появилась бы бѣлая муть изъ сѣрнобаріевой соли. b) Другіе 10 ccm. жидкости смѣшиваютъ съ 10 каплями азотной кислоты и 5 каплями раствора азотносеребряной соли, при чемъ допускается появленіе лишь слабой мути. Жидкость, которую изслѣдуютъ на присутствіе хлора, должна быть кислая, потому что хлористое серебро очень легко растворяется въ амміакѣ. Азотная кислота предписывается вслѣдствіе того, что при употребленіи уксусной кислоты легко можетъ выдѣляться довольно трудно растворимая уксуносеребряная соль. Впрочемъ, продажный ѣдкій амміакъ рѣдко содержитъ хлоръ.

5) Къ 2 ccm. ѣдкаго амміака прибавляютъ 4 ccm. азотной кислоты: жидкость должна оставаться безцвѣтною, и, послѣ выпариванія въ водяной банѣ до суха, образовать безцвѣтный остатокъ (состоящій изъ азотноаммiачной соли), улетучивающійся при болѣе сильномъ нагрѣваніи. Если при нагрѣваніи съ азотною кислотою получается красное окрашиваніе, или солевидный остатокъ послѣ выпариванія имѣетъ красноватый или бурый цвѣтъ, то это указываетъ на примѣси пригорѣлыхъ или дегтеобразныхъ веществъ (анилина, толуидина, пиридина, пирола). Огнепостоянный остатокъ образуется изъ неорганическихъ соединеній.

6) Для опредѣленія крѣпости ѣдкаго амміака помѣщаютъ въ колбочку 20 ccm. воды, 5—10 капель лакмусовой настойки, прибавляютъ точно 5 ccm. ѣдкаго амміака и титруютъ синюю жидкость немедленно нормальною соляною кислотою. Послѣдней должно израсходоваться до появленія фіолетоваго окрашиванія не менѣе 28 ccm. — Реакція между ѣдкимъ амміакомъ и соляною кислотою происходитъ по слѣдующему уравненію:

$$\underset{36,5}{HCl} + \underset{17}{NH_3} + NH_4Cl$$

1 ccm. нормальной соляной кислоты, содержащій 0,0365 g. HCl, насыщаетъ, слѣдовательно, 0,017 g. NH_3.

$$28 \times 0{,}017 = 0{,}476 \text{ g. } NH_3$$

Такъ какъ указанное количество (0,476 g.) NH_3 должно находиться въ 5 ccm., т. е. въ 4,8 g. раствора ѣдкаго амміака, то для послѣдняго фармакопея требуетъ, по крайней мѣрѣ 9,94% NH_3.

5 ccm. раствора ѣдкаго амміака, содержащаго точно 10% NH_3, потребовали бы для нейтрализаціи 28,235 ccm. нормальной соляной кислоты.

Сохраненіе. Растворъ ѣдкаго амміака сохраняется въ стклянкахъ съ стеклянными пробками въ прохладномъ мѣстѣ (подвалѣ), такъ какъ иначе улетучивается амміачный газъ, и растворъ дѣлается слабѣе. — Равнымъ же образомъ нельзя употреблять простыхъ пробокъ, которыя амміакъ разрушаетъ, окрашиваясь при этомъ въ темный цвѣтъ.

Рекомендуется покупать концентрированный ѣдкій амміакъ „triplex“ и разбавлять перегнанною водою до 10% NH_3. Если желаютъ препятствовать улетучиванію амміака, то сейчасъ-же послѣ полученія новаго

транспорта все количество разливаютъ въ стклянки съ притертыми пробками, но никогда не оставляютъ въ баллонахъ съ простыми пробками.

Примѣненіе. Въ неразведенномъ видѣ амміакъ раздражаетъ кожу, вызываетъ жженіе и красноту, при продолжительномъ дѣйствіи появляются пузыри, и ткань разрушается. При вдыханіи въ разведенномъ видѣ амміакъ вызываетъ чиханіе и увеличиваетъ выдѣленія слизистыхъ оболочекъ. Въ концентрированномъ видѣ онъ вызываетъ сильныя заболѣванія, даже смерть.

Внутрь дается ѣдкій амміакъ въ самыхъ небольшихъ дозахъ какъ возбуждающее, которое увеличиваетъ выдѣленія слизистой оболочки и вызываетъ потъ. Наружно противъ укусовъ насѣкомыхъ, какъ нюхательное при обморокахъ, насморкѣ, рѣдко для ингаляцій. Главное примѣненіе амміака въ медицинѣ заключается въ его свойствѣ раздражать кожу, вслѣдствіе чего имъ пользуются при различнаго рода втираніяхъ (см. Linimenta) отъ ревматическихъ болей, мигрени и проч.

Примѣненіе ѣдкаго амміака въ домашнемъ хозяйствѣ и въ техникѣ очень разностороннее.

---

62. Ammonium chloratum.

Chloretum Ammonii. Ammonium hydrochloratum s. muriaticum. Hydrochloras s. Murias Ammonii. Sal ammoniacum s. volatile. Flores Salis ammoniaci. Хлористый аммоній. Нашатырь. Salmiak. Ammoniumchlorid. Chlorammonium. Muriate ou Hydrochlorate d'ammoniaque. Chlorure ammonique. Chlorure d'ammonium. Hydrochlorate or Chlorhydrate of Ammonia. Chloride of Ammonium. Muriate of Ammonia. Sal ammoniac.

Исторія. Геродотъ въ 5 столѣтіи до Р. Хр. уже описываетъ соль, имѣющую отношеніе къ нашатырю. Геберъ въ 8 столѣтіи приготовлялъ нашатырь изъ гнилой мочи и поваренной соли и сообщилъ способъ очистки препарата. Sal ammoniacum писателей ранѣе 7 столѣтія по всей вѣроятности представляетъ соль, встрѣчающуюся въ природѣ (каменную соль). Въ 15 столѣтіи существовалъ въ торговлѣ нашатырь, встрѣчающійся въ природѣ въ вулканическихъ мѣстностяхъ. Съ 13 столѣтія въ Европѣ продавали нашатырь, получаемый изъ Египта и только въ 18 столѣтіи были устроены фабрики въ Голландіи, Франціи, Англіи и Германіи. Какимъ способомъ получили нашатырь въ Египтѣ—неизвѣстно, а также неизвѣстна цѣль его употребленія. Іезуитъ Sicard оставилъ намъ описаніе нашатырной фабрики, существующей въ 1720 г. въ Дамайерѣ въ Египтѣ. Въ серединѣ прошлаго столѣтія (1759) Gravenhorst устроилъ первую нашатырную фабрику въ Германіи.

Мѣстонахожденіе въ природѣ. Нашатырь не рѣдко встрѣчается, какъ продуктъ вулканической дѣятельности, обыкновенно въ смѣси съ другими веществами, въ трещинахъ и щеляхъ въ лавѣ около вулкановъ Италіи. Вулканы средней Америки (Гватемала) развиваютъ обильные пары нашатыря, образующаго толстые слои около кратеровъ. Нашатырь, встрѣчающійся въ природѣ, имѣетъ желтоватый или сѣроватый цвѣтъ, немного просвѣчивающійся или прозрачный, сверху тусклый или съ нѣкоторымъ блескомъ, съ волокнистымъ, но часто и раковистымъ и аморфнымъ, иногда блестящимъ изломомъ. Нашатырь образуетъ обыкновенную составную часть мочи и твердыхъ испражненій большинства четвероногихъ животныхъ.

Происхожденіе названія. Названіе Sal ammoniacum нашатырь получилъ отъ песка либійской пустыни, въ которомъ онъ былъ найденъ и откуда онъ поступилъ впервые въ торговлю. Basilius Faber пишетъ въ своемъ Thesaurus: Ammoniacus sal, qui sub arenis in laminas concretas invenitur in Cyrenaica regione, ab Ἄμμος, arena, quod et Plinius ostendit, sic habens 31,7 de salis generibus: Cyrenaici exactius nobilitantur Ammoniaco, et ipso, quia sub arenis inveniatur, appellato. Iupiter Ammon (изображеніе Юпитера съ двумя бараньими рогами) имѣлъ своихъ поклон-

никовъ въ ливійской пустыни, римляне ихъ называли Ammonii (часть Ливіи Ammonia и обитателей этого края, слѣдовательно, Ammonii). См. Gummi-resina Ammoniacum.

Названіе Salmiak образовано сокращеніемъ словъ Sal и ammoniacum; названіе же нашатырь происходитъ отъ аравійскаго nischâdir (нашатырь).

Такъ какъ нашатырь можно объяснять съ одной стороны какъ соединеніе хлористоводородной кислоты съ амміакомъ $HCl + NH_3 = NH_4Cl$, съ другой стороны — какъ соединеніе хлора съ радикаломъ „аммоній“ $NH_4 : Cl + NH_4 = NH_4Cl$, то въ химической терминологіи его называютъ хлористоводороднымъ амміакомъ, хлористымъ аммоніемъ; въ практикѣ же онъ вкратцѣ опредѣляется какъ нашатырь.

Торговые сорта. Въ торговлѣ нашатырь имѣется въ двухъ сортахъ, какъ кристаллическій или дважды очищенный (Ammonium chloratum crystallisatum bisdepuratum) и какъ чистый нашатырь (Ammonium chloratum crystallisatum purum). Первый сортъ представляетъ или бѣлый кристаллическій порошокъ или образуетъ куски въ видѣ сахарныхъ головокъ (in metis). Послѣдній сортъ часто содержитъ примѣси другихъ солей, но онъ дешевле сублимированнаго (Ammonium chloratum sublimatum), который имѣется въ плотныхъ, полупрозрачныхъ, блестящихъ, тяжелыхъ выпукло-вогнутыхъ глыбахъ, съ волокнисто-лучистымъ изломомъ, уд. вѣса 1,45.

Фармакопея допускаетъ къ употребленію какъ сублимированный, такъ и кристаллическій нашатырь, послѣдній въ видѣ порошка. Очищенный возгонкою нашатырь обыкновенно достаточно чистъ, такъ что его профильтрованный растворъ можно прямо употреблять въ рецептурѣ. За то оказываются непригодными для указанной цѣли желтоватые, бурые или сѣрые куски, еще встрѣчающіеся иногда въ торговлѣ, какъ содержащіе желѣзо, уголь, пригорѣлыя масла и другія примѣси.

Добываніе. Въ Египтѣ раньше, и теперь еще, получаютъ нашатырь сухою возгонкою верблюжьяго помета или сажи, которая собирается въ дымовыхъ трубахъ при отопленіи верблюжьимъ пометомъ и торфомъ. Въ Европѣ раньше получали нашатырь, рядомъ съ другими продуктами, при сухой перегонкѣ животныхъ отбросокъ, какъ-то: кожи, роговъ, костей, шерсти, крови и т. п.

Въ настоящее время слѣдуетъ считать главнымъ источникомъ для добыванія нашатыря, какъ и вообще амміака и его солей, сухую перегонку каменнаго угля, т. е. получаемую при накаливаніи каменнаго угля, въ отсутствіи воздуха, съ цѣлью добыванія свѣтильнаго газа или кокса, такъ наз. амміачную воду. Хотя въ общемъ каменный уголь содержитъ не болѣе 1,4% азота, но при громадныхъ размѣрахъ названной отрасли промышленности изъ него вполнѣ покрывается все потребное количество амміака и амміачныхъ солей.

Въ такъ наз. амміачной водѣ (см. Ammonium causticum solutum) газовыхъ заводовъ амміакъ находится отчасти въ видѣ углеамміачной соли, отчасти какъ сѣрнистый или роданистый аммоній. Чтобы получить этотъ амміакъ въ видѣ нашатыря, подвергаютъ амміачную воду (или полученную изъ послѣдней сѣрноамміачную соль) перегонкѣ съ известковымъ молокомъ (гашеною известью) $Ca(OH)_2 + (NH_4)_2CO_3 = CaCO_3 + 2H_2O + 2NH_3$ и впускаютъ освободившійся амміачный газъ въ соляную кислоту уд. вѣса 1,1. Полученный, при насыщеніи амміакомъ такой соляной кислоты, растворъ нашатыря содержитъ около 25% NH_4Cl. Растворъ освобождается отъ нерастворимыхъ и дегтеобразныхъ примѣсей, осажденіемъ и фильтрованіемъ и сгущается въ деревянныхъ выпарительныхъ ящикахъ, выложенныхъ свинцомъ и нагрѣваемыхъ посредствомъ свинцовой паровой трубы, до появленія пленки на поверхности жидкости и оставляется для кристаллизаціи. Желѣзные аппараты и приборы

во время операціи по возможности избѣгаются, чтобы не загрязнять препаратъ желѣзомъ, которое, попадая въ препаратъ, принимаетъ въ немъ форму хлорнаго желѣза, улетучивающагося вмѣстѣ съ парами нашатыря при возгонкѣ послѣдняго.

Послѣ стеченія воды, кристаллы просушиваются и подвергаются возгонкѣ.

Если имѣется въ виду полученіе нашатыря въ кускахъ, то подвергаютъ возгонкѣ тщательно просушенные кристаллы, изъ плоскихъ чугунныхъ котловъ, выложенныхъ огнеупорными кирпичами и покрытыхъ чугунными, слегка выпуклыми крышками. Партія, состоящая изъ 500 kg. нашатыря, требуетъ для возгонки 5 сутокъ времени, по окончаніи возгонки нашатырь образуетъ подъ крышкою 10 cm. толстый, волокнистый слой, который легко отдѣляется отъ крышки, очищается отъ приставшаго мусора и поступаетъ въ такомъ видѣ прямо въ продажу.

Назначенный для врачебнаго употребленія нашатырь въ кускахъ приготовляется изъ обыкновеннаго продажнаго товара, вторичною возгонкою, изъ стеклянныхъ сосудовъ.

По W. Hempel'ю (Berl. Ber. 1888, 897) можно получить нашатырь въ плотныхъ кускахъ, подвергая нашатырный порошокъ сильному давленію въ гидравлическомъ прессѣ при 50—100°.

Если желаютъ имѣть нашатырь въ видѣ мелкаго кристаллическаго порошка, то его возгоняютъ изъ глиняныхъ ретортъ, сквозь которыя можно провести струю воздуха и уходящіе пары нашатыря сгущаютъ въ камерахъ, выложенныхъ цементомъ.

Въ видѣ мелкаго кристаллическаго порошка нашатырь получается также повторною кристаллизаціею изъ обезцвѣченнаго животнымъ углемъ раствора, который помѣшивается до остыванія, для образованія мелкихъ кристалловъ. Этотъ препаратъ, полученный перекристаллизованіемъ нашатыря, приготовленнаго возгонкою изъ глиняныхъ или фарфоровыхъ сосудовъ, представляетъ собою нашатырь для фармацевтическаго примѣненія.

Свойства. Изъ насыщеннаго, горячаго раствора нашатырь выкристаллизовывается въ длинныхъ кристаллахъ октаэдрической системы, соединенныхъ между собою въ видѣ вѣера. Но такъ какъ растворъ эффлоресцируетъ (кристаллы вылѣзаютъ черезъ край сосуда), то предпочитаютъ растворъ помѣшивать и получить препаратъ въ видѣ кристаллическаго порошка. На воздухѣ нашатырь не измѣняется; при сильномъ нагрѣваніи онъ улетучивается, не плавясь, въ видѣ бѣлыхъ, густыхъ паровъ. Какъ видно при опредѣленіи плотности паровъ, то послѣдніе не состоятъ изъ нашатыря, а изъ хлористаго водорода и амміака (диссоціація) $NH_3 + HCl$, которые при охлажденіи снова соединяются въ нашатырь NH_4Cl.

Нашатырь въ кускахъ, полученный возгонкою, представляетъ смѣсь длинныхъ октаэдрическихъ кристалловъ, отчасти подвергшихся спаванію. Уд. вѣсъ 1,533.

Нашатырь растворяется въ 3 ч. холодной или въ равномъ количествѣ кипящей воды. Насыщенный растворъ нашатыря кипитъ при 108—110°. Въ спиртѣ онъ почти не растворяется. При раствореніи нашатыря въ водѣ происходитъ значительное пониженіе температуры. При смѣшеніи 30 ч. нашатыря съ 100 ч. воды + 13° C. температура понижается до—5° C.

Водный растворъ имѣетъ остросоленый вкусъ и нейтральную реакцію. Такъ какъ растворъ нашатыря при кипѣніи теряетъ амміакъ и принимаетъ кислую реакцію, то выкристаллизованный изъ раствора нашатырь нерѣдко имѣетъ кислую реакцію. Въ виду того, что теплые или горячіе растворы дѣйствуютъ на металлы, слѣдуетъ по возможности избѣгать соприкосновенія подобныхъ растворовъ съ металлами.

Въ растворѣ нашатыря, отъ прибавленія раствора серебра, осаждается бѣлое, творожистое хлористое серебро, растворимое въ амміакѣ,

нерастворимое въ азотной кислотѣ, $AgNO_3 + NH_4Cl = NH_4NO_3 + AgCl$. При нагрѣваніи съ растворомъ ѣдкаго натра выдѣляется амміакъ, который узнается по запаху и отношенію къ мокрой красной лакмусовой бумагѣ. $NH_4Cl + NaOH = NaCl + H_2O + NH_3$. Замѣчательно также свойство нашатыря, держать въ растворѣ цѣлый рядъ окисей и гидроокисей металловъ, напр. гидрокись магнія.

Формула нашатыря $= NH_4Cl$, его частичный вѣсъ $= 53{,}5$. Въ химическомъ отношеніи его слѣдуетъ принимать или какъ соединеніе хлористаго водорода съ амміакомъ или какъ соль, происходящую изъ хлористоводородной кислоты замѣщеніемъ H-атома послѣдней радикаломъ NH_4 (аммоній):

1) $NH_3 + HCl = NH_4Cl$

2) $Cl\,H \qquad Cl\,NH_4$.

Нашатырь содержитъ 31,78% амміака и 68,22% хлористаго водорода.

Удѣльный вѣсъ и содержаніе хлористаго аммонія въ водныхъ растворахъ

при + 15° C.

Удѣльный вѣсъ.	Проц. NH_4Cl.	Удѣльный вѣсъ.	Проц. NH_4Cl.	Удѣльный вѣсъ.	Проц. NH_4Cl.	Удѣльный вѣсъ.	Проц. NH_4Cl.
1,00316	1	1,02481	8	1,04524	15	1,06479	22
1,00632	2	1,02781	9	1,04805	16	1,06754	23
1,00948	3	1,03081	10	1,05086	17	1,07029	24
1,01264	4	1,03370	11	1,05367	18	1,07304	25
1,01580	5	1,03658	12	1,05648	19	1,07575	26
1,01880	6	1,03947	13	1,05929	20	1,07658	26,297
1,02180	7	1,04325	14	1,06204	21		

Испытаніе. Реакціи для опредѣленія тождества, основанныя на опредѣленіи амміака и хлористаго водорода, уже были сообщены при описаніи свойствъ препарата. По фармакопеѣ допускается къ употребленію a) нашатырь въ кускахъ, b) нашатырь въ порошкѣ, какъ онъ получается или при скоромъ охлажденіи паровъ или посредствомъ кристаллизаціи. Требуется бѣлый порошокъ, чѣмъ и воспрещается употребленіе препарата, содержащаго часто встрѣчающуюся примѣсь желѣза.

1) Водный растворъ (1 : 20) долженъ имѣть нейтральную реакцію (кислая реакція происходитъ отъ свободной соляной кислоты). Въ такомъ же растворѣ не должно происходить перемѣны отъ прибавленія, порознь, растворовъ сѣроводорода (темное окрашиваніе или осадокъ = мѣдь, свинецъ, отъ сосудовъ, служащихъ для приготовленія или сохраненія), щавелевоамміачной соли (бѣлая муть=щавелевокальціевая соль), азотнобаріевой соли (бѣлая муть, отъ сѣрнобаріевой соли, указывало бы на присутствіе сѣрной кислоты) и разведенной сѣрной кислоты (бѣлая муть = сѣрносвинцовая соль). Въ подкисленномъ соляною кислотою растворѣ, отъ прибавленія хлорнаго желѣза, не должно образоваться краснаго окрашиванія. Красное окрашиваніе можетъ имѣть причиною присутствіе ядовитаго ціанистаго или сѣрноціанистаго (роданистаго) аммонія, находящихся, какъ уже было сказано, въ амміачной водѣ.

2) Къ 20 ccm. раствора (1 : 20) прибавляютъ 8 капель (0,5 ccm.) раствора желтой кровяной соли, при чемъ не должно тотчасъ-же происходить синяго окрашиванія. Слѣдовательно, присутствіе даже слѣдовъ желѣза не допускается.

3) 1 g. нашатыря, при выпариваніи въ водяной банѣ до-суха съ небольшимъ количествомъ азотной кислоты, долженъ оставлять бѣлую массу, которая при болѣе сильномъ нагрѣваніи улетучивается. Опытъ, производимый, лучше всего, въ маленькой фарфоровой чашечкѣ, имѣетъ цѣлью опредѣлить присутствіе дегтеобразныхъ веществъ, изъ которыхъ, напр., анилиновыя соли и большинство другихъ, сюда относящихся соединеній ароматическаго ряда, давали бы при выпариваніи съ азотною кислотою бурые или черные продукты разложенія. Что бѣлый остатокъ при дальнѣйшемъ нагрѣваніи долженъ улетучиваться, само собою разумѣется изъ выше сказаннаго. Огнепостоянный остатокъ можетъ состоять изъ неорганическихъ солей (натріевыхъ или кальціевыхъ).

Сохраненіе. Такъ какъ чистый нашатырь не гигроскопиченъ и не обладаетъ сильнодѣйствующими свойствами, то его можно сохранять, смотря по количеству запасовъ, въ сосудахъ стеклянныхъ или глиняныхъ, или въ деревянныхъ ящикахъ или бочкахъ.

Нерѣдко наблюдалось, что первоначально безцвѣтный нашатырь со временемъ принималъ красный цвѣтъ. Причиною этого окрашиванія было въ нѣкоторыхъ случаяхъ опредѣлено Bernbeck'омъ (Pharm. Ztg. 1886, 231) обильное развитіе грибка „Oidium aurantiacum“. Тщательное просушиваніе, въ подобныхъ случаяхъ обыкновенно сырого препарата, во всякомъ случаѣ умерщвляетъ грибокъ. Впрочемъ, отъ такого порошка всегда получаются прозрачные растворы, чѣмъ онъ и отличается отъ случайно загрязненнаго анилиновыми красками препарата.

Порошкованіе нашатыря въ кускахъ довольно затруднительно вслѣдствіе эластичности его волокнистыхъ кристалловъ. Легче всего оно производится въ чистой, нагрѣтой желѣзной или каменной ступкѣ. Послѣдняя нагрѣвается вмѣстѣ съ пестикомъ посредствомъ раскаленныхъ углей и очищается вытираніемъ сухимъ чистымъ пескомъ. Также и сито должно быть сухое и нашатырь передъ порошкованіемъ хорошо подогрѣтъ. Толченый нашатырь привлекаетъ немного влаги изъ воздуха.

Проще производится порошкованіе чистаго нашатыря растворе-ніемъ въ равномъ количествѣ кипящей воды и помѣшиваніемъ до полнаго охлажденія. Съ полученнаго такимъ образомъ кристаллическаго порошка даютъ стекать маточному раствору, остатокъ слегка выжимаютъ и просушиваютъ въ тепломъ мѣстѣ. Если нашатырь былъ не совсѣмъ чистъ, то его растворяютъ въ $1^1/_2$-количествѣ воды, горячій растворъ фильтруютъ и затѣмъ помѣшиваютъ до охлажденія. Помѣшиваніе болѣе значительнаго количества производится деревянною палочкою, которая мокла передъ тѣмъ продолжительное время въ горячей водѣ. Очистка и порошкованіе нашатыря въ фармацевтической лабораторіи, впрочемъ, не имѣетъ никакихъ выгодъ.

Дѣйствіе и примѣненіе. Нашатырь раздражаетъ слизистыя оболочки. Внутрь въ большихъ дозахъ онъ ядовитъ и смерть происходитъ при конвульсіяхъ. Небольшія

дозы, употребляемыя въ продолжительное время, способствуютъ отдѣленію слизи, но въ концѣ концовъ разстраивается аппетитъ.

Наружно примѣняютъ нашатырь преимущественно въ видѣ ингаляцій, иногда для компрессовъ, какъ противовоспалительное. Внутрь по 0,2—0,5 g. преимущественно для отдѣленія слизи (expectorans) при катаррахъ дыхательныхъ путей, въ отсутствіи или при слабой лихорадкѣ.

Техническое примѣненіе нашатырь находитъ въ красильномъ производствѣ, въ гальванопластикѣ, для приготовленія желѣзной амальгамы, твердые куски употребляются паяльщиками, порошокъ служитъ для луженія. Въ послѣднихъ случаяхъ нашатырь дѣйствуетъ такимъ образомъ, что онъ въ калильномъ жарѣ превращаетъ окиси металловъ въ летучія или, по крайней мѣрѣ, сплавляющіяся хлористыя соединенія, вслѣдствіе чего получается блестящая металлическая поверхность. Его разностороннее примѣненіе при химическихъ работахъ извѣстно.

---

*63. Ammonium jodatum.

Iodetum Ammonii s. ammonicum. Іодистый аммоній. Iodammonium. Iodhydrate d'ammoniaque. Iodide of ammonium.

Приготовленіе. Добываніе іодистаго аммонія, равно какъ и другихъ іодистыхъ препаратовъ, въ фармацевтической лабораторіи, не имѣетъ никакой выгоды. Онъ иногда все-таки приготовляется въ видѣ опыта, или для пользованія іодистыми остатками. Здѣсь мы приводимъ нѣсколько способовъ, насколько они имѣютъ теоретическій интересъ; ими же можно пользоваться въ случаѣ надобности.

1) Въ стеклянную колбу, въ которую помѣщаются, по меньшей мѣрѣ, 20 частей, всыпаютъ 1 ч. порошка желѣза, наливаютъ 8 ч. перегнанной воды и прибавляютъ мало-по-малу, небольшими порціями 4 ч. іода. Растореніе, т. е. соединеніе іода съ желѣзомъ происходитъ при сильномъ нагрѣваніи жидкости. Когда жидкость потеряла бурый цвѣтъ и сдѣлалась зеленоватою, то ее фильтруютъ, промываютъ нерастворившееся желѣзо небольшимъ количествомъ перегнанной воды и прибавляютъ къ прозрачному раствору еще 2 ч. іода. Послѣ растворенія послѣдняго, зеленоватую жидкость смѣшиваютъ съ амміакомъ, котораго потребуется болѣе 8 ч., или столько, пока не прекратится образованіе осадка. Отъ послѣдняго отфильтровываютъ жидкость, осадокъ промываютъ небольшимъ количествомъ воды и фильтратъ съ промывною жидкостью выпариваютъ въ фарфоровой чашкѣ, въ песчаной банѣ, до-суха, постоянно помѣшивая фарфоровымъ шпаделемъ. Нагрѣваніе соли доводится при этомъ до 100—120°.

Приготовленная такимъ образомъ соль имѣетъ вначалѣ желтоватый цвѣтъ; чтобы ее получить бѣлою, продолжаютъ нагрѣваніе въ песчаной банѣ, постоянно помѣшивая пестикомъ или шпаделемъ, пока не исчезнетъ желтый цвѣтъ, затѣмъ помѣщаютъ соль, еще теплою, въ хорошо закупориваемыя стеклянныя банки. Получается около 6½ частей.

Іодъ соединяется съ желѣзомъ и если послѣднее, какъ въ выше приведенной прописи, оказывается въ избыткѣ, то получается іодистое желѣзо $Fe + 2J = FeJ_2$. Никакъ не слѣдуетъ прибавлять сразу все количество іода, такъ какъ въ подобномъ случаѣ смѣсь нагрѣвается столь сильно, что колба можетъ лопнуть. Если къ іодистому желѣзу прибавляютъ еще іодъ, то образуется смѣсь іодистаго съ іоднымъ желѣзомъ $3FeJ_2 + 2J = Fe_3J_8$ и по прибавленіи амміака выдѣляется окись-закись желѣза, между тѣмъ какъ легко растворимый іодистый аммоній остается въ растворѣ.

$$\underset{\text{іодисто-іодное желѣзо}}{Fe_3J_8} + \underset{\text{амміакъ}}{8NH_3} + 4H_2O = \underset{\text{окись-закись желѣза}}{Fe_3O_4} + \underset{\text{іодистый аммоній.}}{8NH_4J}$$

Прежде чѣмъ разложить растворъ амміакомъ, часть іодистаго желѣза превращается въ іодное соединеніе потому, что изъ послѣдняго желѣзо легко и совершенно выдѣляется въ видѣ гидрата окиси-закиси желѣза $Fe_3O_4 + 4H_2O$, между тѣмъ, какъ при осажденіи чистаго іодистаго желѣза образуется закись желѣза, не-

много растворимая въ образующейся амміачной соли и въ амміакѣ, прибавленномъ въ избыткѣ.

Іодъ образуетъ съ амміакомъ довольно непрочное соединеніе, такъ что уже во время выпариванія происходитъ, хотя ничтожное, разложеніе, при чемъ выдѣляются свободный іодъ и амміакъ. Амміакъ улетучивается, а іодъ образуетъ съ іодистымъ аммоніемъ соединеніе $NJ\,H_3\,J$, которое придаетъ препарату желтый цвѣтъ. Чтобы получить бѣлый препаратъ, послѣдній подвергаютъ сильному нагрѣванію въ песчаной банѣ.

2) На фабрикахъ преимущественно пользуются способомъ Jacobsen'a, который предлагаетъ поступать слѣдующимъ образомъ: 10 ч. іодистаго калія растворяютъ въ 5 ч., а 4 ч. сѣрноамміачной соли въ 6 ч. горячей воды, оба горячихъ раствора смѣшиваютъ, прибавляютъ послѣ остыванія спиртъ, въ двойномъ количествѣ взятой воды, для выдѣленія сѣрнокаліевой соли и оставляютъ на 12 часовъ въ покоѣ. Затѣмъ растворъ сливаютъ съ осадка, отгоняютъ спиртъ и выпариваютъ остатокъ въ песчаной банѣ, постоянно помѣшивая, до суха. Если концентрированная жидкость еще содержитъ сѣрнокаліевую соль, то послѣдняя удаляется прибавленіемъ спирта. Если сухая соль имѣетъ желтый цвѣтъ, то ее промываютъ эѳиромъ и скоро просушиваютъ.

Приготовленный по этому способу препаратъ всегда содержитъ слѣды іодистаго калія и сѣрноамміачной соли, которые, впрочемъ, фармакопея допускаетъ, соображаясь съ трудностью совершенной очистки препарата (см. испытаніе).

3) G. Beyer предлагаетъ къ раствору 27,5 ч. іодистаго калія въ 48 ч. воды прибавить растворъ винной кислоты въ такомъ же количествѣ воды; для выдѣленія винаго камня (кислой винно-каліевой соли) жидкость поставить въ охладительную смѣсь, фильтратъ нейтрализовать углеамміачною солью и выпарить до-суха въ водяной банѣ, при постоянномъ помѣшиваніи стеклянною палочкою.

Свойства. Іодистый аммоній образуетъ кристаллическій, бѣлый или желтоватый порошокъ соленаго вкуса. Изъ воднаго раствора онъ выдѣляется въ видѣ кубическихъ кристалловъ. Уд. вѣсъ 2,5. Растворяется въ 0,6 ч. воды, 8 ч. спирта и 210 ч. эѳира. На воздухѣ сырѣетъ, расплывается и выдѣляетъ амміакъ, который улетучивается, оставляя свободный іодъ, придающій препарату бурый цвѣтъ. Въ свободной отъ кислорода атмосферѣ іодистый аммоній возгоняется безъ разложенія, на открытомъ воздухѣ онъ разлагается и улетучивается, не плавясь. Водный растворъ также бурѣетъ на воздухѣ, при чемъ освобождается амміакъ. Хлорное желѣзо, хлорная вода, бромъ, дымящаяся азотная кислота, крѣпкая сѣрная кислота выдѣляютъ изъ воднаго раствора свободный іодъ, который окрашиваетъ хлороформъ въ фіолетовый и крахмальный клейстеръ въ голубой цвѣтъ. При нагрѣваніи раствора съ ѣдкимъ натромъ выдѣляется амміакъ. Іодистый аммоній имѣетъ формулу NH_4J, его частичный вѣсъ = 145. Онъ содержитъ 11,70% амміака и 88,30% іодистаго водорода.

Чтобы привести разложившійся, побурѣвшій іодистый аммоній въ пригодное состояніе, фармакопея предписываетъ растворить его въ водѣ, прибавить сѣрнистаго аммонія до обезцвѣчиванія раствора, затѣмъ профильтровать и быстро выпаривать, постоянно помѣшивая, въ водяной банѣ до-суха. Свободный іодъ, придающій препарату бурый цвѣтъ, разлагаетъ сѣрнистый аммоній, причемъ сѣра выдѣляется и отфильтровывается.

$$2\,J + (NH_4)_2\,S = 2\,NH_4\,J + S.$$

То же самое достигается, какъ уже было сказано, промываніемъ пожелтѣвшей соли эѳиромъ и просушиваніемъ.

Испытаніе. Препаратъ долженъ быть безцвѣтенъ, или немного желтоватъ. Онъ долженъ растворяться въ 8 ч. 90%-спирта при продолжительномъ взбалтываніи. Если при этомъ получается нерастворимый остатокъ, то іодистый аммоній можетъ содержать углеамміачную соль.

Слѣды іодистаго калія и сѣрноамміачной соли допускаются въ іодистомъ аммоніи. При накаливаніи зернышка соли на согнутомъ концѣ платиновой проволоки, пламя должно окрашиваться только временно въ фіолетовый цвѣтъ отъ присутствующаго калія. — Также при прибавленіи къ водному раствору (1 : 20) соли нѣсколько капель хлористаго барія должна происходить только опализація, но отнюдь не бѣлая муть или такой же осадокъ (отъ сѣрноамміачной соли).

Сохраненіе. Іодистый аммоній сохраняется въ хорошо закупоренныхъ, небольшихъ стклянкахъ изъ темнаго стекла.

Примѣненіе. Іодистый аммоній примѣняется тамъ же, гдѣ пользуются іодистымъ каліемъ, но въ виду того, что онъ легче разлагается, ему приписываютъ болѣе сильное дѣйствіе и назначаютъ, особенно при третичномъ сифилисѣ, по 0,5—1,0 g. pro dosi. Въ болѣе значительныхъ дозахъ онъ вызываетъ слабость, безсонницу и разстраиваетъ пищевареніе. Его назначаютъ внутрь (по 0,5 g. на столовую ложку) въ водномъ растворѣ, наружно (при нарывахъ) въ видѣ мази.

Высшій однократный пріемъ: 10 гранъ = 0,625 g.
Высшій суточный пріемъ: 30 гранъ = 1,875 g.

---

*64. Ammonium sulfoichthyolicum.

Сульфоихтіоловоамміачная соль. Ихтіолсульфоноамміачная соль. Ichthylsulfosaures Ammonium.

Мѣстонахожденіе. Въ Тиролѣ около мѣстности Зефельдъ, на высотѣ 4—5000′ надъ уровнемъ моря, находится толстыми пластами особаго рода горная смола, заключающая въ себѣ отчасти отлично сохранившіеся окаменѣлые остатки допотопныхъ морскихъ рыбъ и животныхъ. Эти пласты содержатъ около 20% асфальтообразной смолы, которая, подвергнутая сухой перегонкѣ, даетъ вонючее масло, называемое „простымъ ихтіоловымъ масломъ“ и служащее основнымъ матеріаломъ для приготовленія различныхъ ихтіоловыхъ препаратовъ. Названіе ихтіолъ, отъ слова ἰχθύς—рыба, должно выражать происхожденіе продукта отъ рыбьихъ остатковъ.

Простое ихтіоловое масло образуетъ желто-бурое, прозрачное, немного флуоресцирующее масло, уд. вѣса около 0,835. Оно имѣетъ проницательный ароматическій запахъ, напоминающій Oleum Succini crudum, въ водѣ не растворяется и кипитъ между 100—225°. При грубой дробной перегонкѣ получаются между 100—120° около 6%, между 120—160° около 53%, отъ 160—225° до 32% и около 5—6% кипятъ при 225—255%. Разведенныя кислоты извлекаютъ изъ препарата незначительныя количества содержащихъ азотъ основаній, между которыми находится хинолинъ и пиридинъ или ихъ гомологи. При обработкѣ съ щелочами можно изъ простого ихтіоловаго масла извлекать около 0,8% еще не охарактеризованныхъ органическихъ кислотъ, послѣднія растворяются въ эѳирѣ и спиртѣ и возстановляютъ растворъ Фелинга. Фенолъ въ простомъ ихтіоловомъ маслѣ не найденъ.

Если поставить масло рядомъ съ крѣпкою сѣрною кисловою, подъ стекляннымъ колоколъ, то сѣрная кислота скоро окрашивается въ фіолетово-синій цвѣтъ. Пары дымящейся азотной кислоты окрашиваютъ масло въ красный цвѣтъ. Обѣ реакціи появляются при смѣшиваніи масла съ указанными кислотами, такъ какъ въ такомъ случаѣ происходитъ очень быстрая реакція, обусловливающая образованіе другихъ продуктовъ разложенія. Анализъ масла (Baumann и Schotten) далъ слѣдующій процентный составъ:

углерода	77,25
водорода	10,52
сѣры	10,72
азота	1,10
	99,59

Отношеніе углерода къ сѣрѣ является такого рода, что 28 атомамъ углерода соотвѣтствуютъ около $1^1/_2$ атома сѣры.— При кипяченіи съ воднымъ или спиртнымъ растворомъ кали изъ масла не выдѣляется сѣры, также и при обработкѣ съ натріевою амальгамою. При нагрѣваніи съ іодистымъ метиломъ не получается кристаллическаго соединенія, какъ это происходитъ съ сѣрнистыми соединеніями жирнаго ряда.

Что простое ихтіоловое масло не представляетъ опредѣленнаго химическаго соединенія, является понятнымъ изъ выше сказаннаго, уже въ силу одной, столь неопредѣленной температуры кипѣнія. Но вопросъ, какія его существенныя составныя части, и къ какого рода химическимъ соединеніямъ его причислять, остается до сихъ поръ открытымъ. Очень вѣроятнымъ кажется то предположеніе, что въ названномъ продуктѣ находятся, кромѣ углеводородовъ параффиноваго ряда, еще гомологи непредѣльныхъ, а именно этиленоваго и даже ацетиленоваго рядовъ, но какую роль тамъ играетъ сѣра, до сихъ поръ еще неизвѣстно.— Значеніе для насъ имѣетъ то измѣненіе, которому подвергается простое ихтіоловое масло подъ дѣйствіемъ крѣпкой сѣрной кислоты. Между обоими происходитъ сильная реакція, продуктомъ которой является ихтіолсульфоновая кислота, служащая исходнымъ матеріаломъ для приготовленія всѣхъ остальныхъ ихтіоловыхъ препаратовъ.

Acidum sulfoichthyolicum, ихтіолсульфоновая кислота, $C_{28}\ H_{36}\ S_3\ O_6\ H_2$. — Смѣшивая простое ихтіоловое масло, при возможно тщательномъ охлажденіи, съ крѣпкою сѣрною кислотою, вызывается сильная реакція, масса нагрѣвается, окрашивается въ темный цвѣтъ и выдѣляетъ цѣлую струю сѣрнистаго газа. По окончаніи реакціи смѣсь оставляютъ въ покоѣ, затѣмъ снимаютъ несоединившіеся съ сѣрною кислотою углеводороды и водный растворъ образовавшейся ихтіолсульфоновой кислоты обрабатываютъ далѣе, т. е. разбавляютъ водою, и затѣмъ выдѣляютъ кислоту въ нерастворимомъ состояніи прибавленіемъ крѣпкаго раствора поваренной соли (высаливаютъ). Раствореніе въ водѣ и высаливаніе повторяется до тѣхъ поръ, пока присутствующія сѣрная и сѣрнистая кислоты не будутъ удалены. Такимъ образомъ получается ихтіолсульфоновая кислота въ видѣ вязкаго, темнобураго тѣста, содержащаго около 40% воды, легко растворимаго въ водѣ, нерастворимаго въ растворахъ солей. Свойственный ей запахъ обусловливается присутствіемъ извѣстнаго рода летучаго масла. Послѣднее можно удалить перегонкою кислоты вмѣстѣ съ водяными парами, но при томъ препаратъ подвергается столь существеннымъ измѣненіямъ, что отъ этого надо было отказаться. Насыщеніемъ этой двухосновной ихтіолсульфоновой кислоты съ соотвѣтствующими основаніями получаются ихтіолсульфоновыя соли.

При обработкѣ съ сѣрною кислотою, какъ видно изъ произведенныхъ анализовъ, снова поступаетъ въ частицу такое же количество сѣры, въ видѣ сульфогруппы SO_3H, которое тамъ находилось раньше, въ простомъ маслѣ. Сверхъ того превращается раньше нерастворимый продуктъ въ растворимое, т. е. легко всасывающееся состояніе.

Ammonium sulfoichthyolicum, $C_{28}\ H_{38}\ S_3\ O_6\ (NH_4)_2$, получается насыщеніемъ ихтіолсульфоновой кислоты крѣпкимъ растворомъ ѣдкаго амміака.

Она образуетъ красно-бурую, почти прозрачную жидкость консистенціи густаго сиропа, пригорѣлаго и проницательнаго запаха и вкуса. Растворяется въ водѣ, образуя прозрачную, красно-бурую жидкость, слабо-кислой реакціи; растворяется также въ смѣси равныхъ объемовъ спирта и эѳира. Въ чистомъ спиртѣ и эѳирѣ растворяется лишь часть соли, а въ бензинѣ — весьма небольшое количество ея. Изъ воднаго раствора, отъ прибавленія соляной кислоты, выдѣляется бурая смолистая масса, которая, по отстаиваніи, растворяется въ эѳирѣ, а также и въ водѣ. Изъ послѣдняго раствора, отъ прибавленія соляной кислоты или хлористаго натрія, опять осаждается смолистая масса. При смѣшеніи препарата съ ѣдкимъ кали, выдѣляется амміакъ. При выпариваніи этой смѣси до-суха и сожиганіи массы образуется уголь, который, отъ прибавленія соляной кислоты, выдѣляетъ сѣроводородъ. При высушиваніи препарата въ водяной банѣ теряется около 45% по вѣсу его.

Сохраненіе. Ихтіолсульфоноамміачная соль, какъ и всѣ ихтіоловые препараты, сохраняется въ хорошо закупоренныхъ банкахъ при

обыкновенной температурѣ, такъ какъ въ очень тепломъ, равно какъ и въ холодномъ мѣстѣ изъ препарата выдѣляется вода.

Примѣненіе: Ихтіоловые препараты примѣняются наружно въ различныхъ формахъ (въ мазяхъ, линиментахъ, въ видѣ ваты, мыла) отъ ревматизма, мигрени, при обжогахъ, но преимущественно при различныхъ заболѣваніяхъ кожи, иногда будто бы съ поразительнымъ успѣхомъ. Препаратъ смѣшивается во всѣхъ пропорціяхъ съ саломъ или вазелиномъ. Внутрь даютъ преимущественно амміачную и литіевую соли съ водою, по 15—20 капель, нѣсколько разъ въ день, для поддержанія наружнаго лѣченія, затѣмъ при заболѣваніяхъ пищеварительныхъ и дыхательныхъ органовъ, т. е. при хроническихъ катаррахъ желудка и легкихъ.

Natrium sulfoichthyolicum, $C_{28}H_{35}S_3O_6Na_2$. См. Nr 450. Отпускается по фармакопеѣ, если прописано просто Ichthyol, безъ болѣе точнаго обозначенія, хотя по предложенію Unna въ такомъ случаѣ въ послѣднее время повсюду стали употреблять Ammonium sulfoichthyolicum.

Lithium sulfoichthyolicum. $C_{28}H_{36}S_3O_6Li_2$, получается насыщеніемъ свободной ихтіолсульфоновой кислоты углелитіевою солью. Масса дегтеобразная, буро-черная, консистенція экстракта. Въ остальномъ мало отличается отъ предъидущихъ солей. Получаемый при нагрѣваніи препарата на платиновой пластинкѣ остатокъ, намоченный соляною кислотою, придаетъ несвѣтящемуся пламени красный цвѣтъ. Количество воды колеблется между 30—35%.

Zincum sulfoichthyolicum. $[C_{28}H_{35}S_3O_6]_2Zn$, получается насыщеніемъ свободной ихтіолсульфоновой кислоты окисью цинка, мало отличается отъ предыдущаго препарата. При сожиганіи соли на платиновой пластинкѣ остается окись цинка въ видѣ желтоватой золы.

Hydrargyrum sulfoichthyolicum получается, по Unna, перемѣшиваніемъ 10 ч. Natrium sulfoichthyolicum съ 3 ч. Hydrargyrum bichloratum corrosivum; въ данное время его пока нельзя считать какъ химическое соединеніе.

(По Fischer, Real-Encycl. d. ges. Pharm.).

Thiolum. Между тѣмъ какъ сѣра не дѣйствуетъ на предѣльные углеводороды парафиноваго ряда, она легко соединяется съ углеводородами непредѣльныхъ, этиленоваго и ацетиленоваго, рядовъ, находящихся въ парафиновомъ маслѣ. При этомъ образуются тіолы, назначенныя замѣнить въ медицинѣ естественный продуктъ ихтіолъ. Подъ дѣйствіемъ крѣпкой сѣрной кислоты тіолы превращаются въ сульфоновыя кислоты, растворимыя въ водѣ. Продажный тіолъ образуетъ по всей вѣроятности амміачную соль тіосульфоновой кислоты. Онъ образуетъ бурочерныя, блестящія пластинки или темнобурый порошокъ, слабаго запаха и горьковатаго вяжущаго вкуса. Въ водѣ растворяется, образуя бурую, нейтральную жидкость, также и въ хлороформѣ. Трудно растворяется въ спиртѣ, не растворяется въ эѳирѣ.

---

*65. Amygdalinum.

Амигдалинъ. Amygdalin.

Исторія. Амигдалинъ открыли въ 1830 году Robiquet и Boutron-Charlard въ горькихъ миндаляхъ. Въ 1835 г. его подвергли подробному изслѣдованію Liebig и Wöhler и выяснили связь между амигдалиномъ и его продуктами разложенія и значеніе его при образованіи горькоминдальнаго масла.

Мѣстонахожденіе. Амигдалинъ встрѣчается въ природѣ въ наибольшемъ количествѣ въ горькихъ миндаляхъ (2,5—3,5%), затѣмъ въ зернахъ персиковъ (2,3%), абрикосовъ, сливъ (1%), вишень (0,82%), яблокъ (0,6%), грушъ и въ лавровыхъ ягодахъ (Prunus Lauro-cerasus). Далѣе онъ находится въ ягодахъ, коркѣ, цвѣтахъ и листьяхъ Prunus Padus, а также въ молодыхъ побѣгахъ, листьяхъ, цвѣтахъ и проч. многочисленныхъ растеній изъ семействъ Pomaceae, Amygdaleae, различныхъ видовъ Sorbus и кустарнообразныхъ Spiraeaceae. — Изъ нѣкоторыхъ растеній до сихъ поръ

еще не удалось получить амигдалинъ въ кристаллическомъ видѣ, но только какъ аморфную массу — аморфный амигдалинъ, такъ напр.: изъ зеренъ Prunus avium, листьевъ Prunus Lauro-cerasus, коры Prunus Padus, Rhamnus Frangula и проч.

Приготовленіе. Извѣстное количество горькихъ миндалей превращаютъ въ мелкій порошокъ и освобождаютъ тщательно отъ жирнаго масла, двоекратнымъ выжиманіемъ подъ сильнымъ прессомъ. Послѣ стеченія масла, миндальные выжимки снова превращаются въ порошокъ, послѣдній обливается въ мѣдномъ или вылуженномъ перегонномъ кубѣ $2^1/_2$ ч. 90%—спирта, соединяется съ холодильникомъ и нагрѣвается въ продолженіе 6 часовъ почти до кипѣнія спирта. По охлажденіи куба содержимое его выливается въ полотняный мѣшокъ, кубъ выполаскивается перешедшимъ и предварительно нагрѣтымъ спиртомъ, остатокъ въ мѣшкѣ выжимается и нагрѣвается еще разъ въ кубѣ такъ же, какъ первый разъ, съ $1^1/_2$ количествомъ спирта, затѣмъ выжимается. Обѣ вытяжки помѣщаются обратно въ вычищенный кубъ, нагрѣваются осторожно въ теченіе одного часа, послѣ совершеннаго остыванія сливаются съ выдѣлившагося жирнаго масла и фильтруются. Рядомъ съ выдѣлившимся жирнымъ масломъ выкристаллизовывается уже часть амигдалина, которая собирается, отфильтровывая масло и выжимая остатокъ на фильтрѣ между бумагою. Этотъ амигдалинъ, по возможности освобожденный отъ масла, прибавляютъ къ спиртной жидкости, отгоняютъ $^5/_6$ спирта, фильтруютъ оставшуюся шестую часть черезъ намоченный водою фильтръ, выпариваютъ въ фарфоровой чашкѣ до консистенціи жидкаго сиропа и оставляютъ чашку на нѣсколько дней въ холодномъ мѣстѣ, лѣтомъ, напр., въ подвалѣ.

Застывшій въ кристаллическую массу сиропъ смѣшиваютъ съ $^1/_2$ объемомъ 90%— спирта, помѣщаютъ на фильтръ, промываютъ еще небольшимъ количествомъ холоднаго спирта, кладутъ кристаллическую массу въ колбу, обливаютъ двойнымъ количествомъ спирта, нагрѣваютъ до кипѣнія, фильтруютъ, если нужно, еще горячій растворъ и даютъ кристаллизоваться. Маточный разсолъ даетъ послѣ выпариванія вторично кристаллы. Всѣ кристаллы разсыпаются на фильтровочную бумагу, просушиваются сперва на воздухѣ, а затѣмъ въ водяной банѣ. Для медицинскаго употребленія такой амигдалинъ достаточно чистъ, но онъ все-таки содержитъ еще слѣды жирнаго масла, которые удаляются промываніемъ эѳиромъ. Получается, смотря по качеству миндалей, отъ 2—$2^1/_2$% амигдалина.

По Liebig и Wöhler'y, горькій миндаль, освобожденный отъ жирнаго масла, извлекаютъ спиртомъ, какъ выше указано, отгоняютъ $^5/_6$ спирта, остатокъ разбавляютъ водою, прибавляютъ хорошіе дрожжи и оставляютъ сосудъ въ тепломъ мѣстѣ. Послѣ прекращенія довольно сильнаго броженія и разложенія сахара, жидкость фильтруютъ, выпариваютъ до консистенціи сиропа и прибавляютъ спиртъ. При этомъ почти весь амигдалинъ выдѣляется въ видѣ бѣлаго, мелко-кристаллическаго порошка. Послѣдній выжимается и очищается отъ примѣшанныхъ камедистыхъ веществъ растворѐніемъ въ кипящемъ спиртѣ.

Свойства. Амигдалинъ $C_{20}H_{27}NO_{11} + 2H_2O$, представляетъ собою чешуистые, бѣлые, нѣжные, блестящіе кристаллы, безъ запаха, горьковатаго вкуса. Изъ воды онъ кристаллизуется въ ромбическихъ призмахъ. Растворяется въ 15 ч. (по другимъ въ 12 ч.) холодной воды, легко въ кипящей, въ 904 ч. холоднаго и 12 ч. кипящаго 95%-спирта. Не растворяется въ эѳирѣ. Растворъ амигдалина имѣетъ нейтральную реакцію и отклоняетъ плоскость поляризаціи влѣво $(\alpha)\ r = -35{,}51^0$. Нагрѣтый выше 120°, амигдалинъ плавится въ прозрачную жидкость, при 100° начинаетъ бурѣть, разлагается при 200°, распространяя запахъ жженаго сахара и, наконецъ, сгараетъ безъ остатка. — 5 ccm. крѣпкой сѣрной кислоты растворяютъ 0,005 g. амигдалина въ прозрачную, фіолетоваго цвѣта жидкость, которая черезъ 8 сутокъ дѣлается бурою (Feückiger), но при нагрѣваніи сейчасъ-же чернѣетъ и распространяетъ запахъ горькоминдальнаго масла. — При нагрѣваніи въ водяной банѣ 0,1 g. амигдалина, 0,5 g. перекиси марганца, 2 ccm. сѣрной кислоты и 1 ccm. воды выдѣляются амміакъ и углекислота (по Flückiger'y муравьиная кислота; пары при этомъ окрашиваютъ лакмусовую бумагу въ красный цвѣтъ), а остатокъ содержитъ бензойную кислоту и бензойный алдегидъ, придающіе ему ароматическій запахъ.—

Отъ раствора марганцовокаліевой соли образуются бензойная и ціановая кислоты. — При нагрѣваніи амигдалина съ растворомъ ѣдкаго натра образуется амигдалиновая кислота, при выдѣленіи амміака:

$$\underset{\text{амигдалинъ}}{C_{20}H_{27}NO_{11}} + 2H_2O = NH_3 + \underset{\text{амигдалиновая кислота.}}{C_{20}H_{28}O_{13}}$$

Самому важному, въ практическомъ отношеніи, разложенію амигдалинъ подвергается эмульсиномъ, бѣлковымъ веществомъ миндалей, которое также находится въ миндальной эмульсіи. Амигдалинъ при этомъ распадается на горькоминдальное масло (бензойный альдегидъ), ціанистый водородъ (синильную кислоту) и глюкозу.

$$\underset{\text{амигдалинъ}}{C_{20}H_{27}NO_{11}} + 2H_2O = \underset{\substack{\text{бензойный}\\\text{альдегидъ}}}{C_7H_6O} + \underset{\substack{\text{синильная}\\\text{кислота}}}{CNH} + \underset{\text{глюкоза.}}{2C_6H_{12}O_6}$$

Расщепленіе производитъ только свѣжій, растворенный въ водѣ, эмульсинъ, скорѣе всего при 20—30°. Присутствіе сильныхъ основаній и кислотъ затрудняютъ дѣйствіе эмульсина, также спиртъ и эѳиръ. При кипяченіи раствора эмульсина послѣдній свертывается и болѣе не дѣйствуетъ на амигдалинъ.

Испытаніе. 1) Амигдалинъ не долженъ имѣть прогорклаго запаха (отъ оставшагося въ немъ жирнаго масла) и не долженъ содержать огнепостоянныхъ веществъ.

2) При выпариваніи воднаго раствора амигдалина съ небольшимъ количествомъ разведенной сѣрной кислоты, въ водяной банѣ, не должно образовываться чернаго остатка (отъ сахара).

3) При накаливаніи 0,5 g. амигдалина на платиновой пластинкѣ не должно получаться остатка.

4) При высушиваніи амигдалина при 110°, убыль въ вѣсѣ не должна превышать 8,5%, при чемъ улетучивается кристаллизаціонная вода.

Сохраненіе. Амигдалинъ сохраняется въ хорошо закупоренной банкѣ съ предосторожностью (списокъ Б.).

Физіологическое дѣйствіе и примѣненіе. Амигдалинъ въ чистомъ видѣ по настоящему нельзя считать сильно дѣйствующимъ средствомъ; въ мочу онъ отчасти переходитъ въ неизмѣненномъ видѣ. Онъ пріобрѣтаетъ ядовитыя свойства только тогда, когда начинаетъ разлагаться. При впрыскиваніи у животныхъ въ желудокъ растворовъ амигдалина и эмульсина, происходитъ отравленіе. Послѣднее наблюдается также при впрыскиваніи эмульсина въ кровь и амигдалина въ желудокъ, но не на оборотъ. Большія дозы амигдалина, помѣщенныя въ кишечный каналъ, вызываютъ у кроликовъ симптомы отравленія, изъ чего можно заключить о частичномъ разложеніи амигдалина, даже безъ содѣйствія эмульсина.

По предложенію Liebig и Wöhler'а можно пользоваться амигдалиномъ въ смѣси съ эмульсіею сладкаго миндаля взамѣнъ синильной кислоты, Acidum hydrocyanatum. Такой растворъ изъ 17 ч. амигдалина соотвѣтствуетъ одной части безводной синильной кислоты. Поэтому, для полученія жидкости, имѣющей крѣпость 2% синильной кислоты нужно растворить 34 ч. амигдалина въ 66 ч. эмульсіи сладкаго миндаля. Для полученія жидкости, соотвѣтствующей водѣ горькаго миндаля, Aqua Amygdalarum amararum, нужно растворить 1,7 ч. амигдалина въ 100 ч. эмульсіи сладкаго миндаля. Изъ этого слѣдуетъ, что 1 g амигдалина даетъ 60 g воды горькаго миндаля. Самъ по себѣ амигдалинъ не ядовитъ, но съ эмульсіею онъ становится сильнодѣйствующимъ средствомъ.

Высшій однократный пріемъ: $^1/_3$ грана = 0,020 g.

Высшій суточный пріемъ: 1 гранъ = 0,062 g.

66. Amylenum hydratum.

Амиленгидратъ. Диметилъ-этилкарбинолъ. Третичный амиловый спиртъ. Amylenhydrat. Dimethyl-aethyl-carbinol. Tertiärer Amylalcohol.

Исторія. Амиленгидратъ приготовилъ впервые Wurtz, затѣмъ Berthelot и Поповъ; какъ третичный спиртъ, его опредѣлили Флавицкій и Осиповъ (1875). Выгодный способъ полученія, которымъ, впрочемъ, и пользуются теперь въ фабричномъ производствѣ, былъ сообщенъ Вышнеградскимъ въ 1876 г. Въ медицинское употребленіе его ввелъ v. Mering въ 1887 году.

Химія. Изъ спиртовъ, принадлежащихъ къ группѣ „предѣльныхъ“ $C_n H_{2n+2} O$, по теоріи, могутъ существовать не менѣе какъ восемь, соотвѣтствующихъ формулѣ $C_5H_{12}O$; изъ нихъ семь уже на самомъ дѣлѣ получены въ чистомъ видѣ и подробно описаны. Всѣ они подразумѣваются подъ общимъ названіемъ амиловыхъ спиртовъ и различаются слѣдующія модификаціи:

Первичные.

1. $CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_2 . OH$
нормальный амиловый спиртъ или нормальный бутилкарбинолъ.

2. $\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} > CH - CH_2 - CH_2 . OH$
изоамиловый спиртъ, бродильный амиловый спиртъ, изобутилкарбинолъ.

3. $\begin{matrix} CH_3 \\ C_2H_5 \end{matrix} > CH - CH_2 . OH$
метилъ-этилъ-карбинъ-карбинолъ.

4. $\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} > C - CH_2 . OH$
пока еще неизвѣстенъ.

Вторичные.

5. $\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 - CH_2 CH_2 \end{matrix} > CH . OH$
нормальный метилъ-пропилкарбинолъ

6. $\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} > CH_3 - CH . OH$
метилъ-изопропилкарбинолъ.

7. $\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix} > CH . OH$
діэтилкарбинолъ.

Третичный.

8. $\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} > C . OH$
диметилъ-этилкарбинолъ или третичный амиловый спиртъ.

Изъ этихъ семи изслѣдованныхъ амиловыхъ спиртовъ приведенный подъ № 2 изобутилкарбинолъ уже давно извѣстенъ. Онъ содержится въ большомъ количествѣ въ получаемомъ при очисткѣ простаго спирта „сивушномъ маслѣ“ и находитъ обширное примѣненіе.

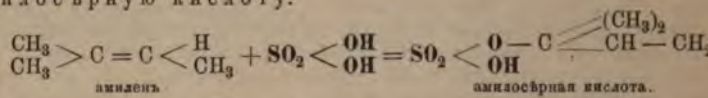
Третичный амиловый спиртъ, обыкновенно называемый амиленгидратомъ, былъ предложенъ въ послѣднее время v. Mering'омъ какъ снотворное; онъ же и описывается въ настоящей статьѣ.

Приготовленіе. Въ стеклянный цилиндръ съ толстыми стѣнками и притертою стеклянною пробкою, емкости болѣе 1 литра вливаютъ 600 ccm. сѣрной кислоты (приготовленной смѣшиваніемъ 1 объема H_2SO_4 и 1 объема H_2O) и 300 ccm. амилена [1]).

[1]) Существуютъ 5 амиленовъ C_5H_{10}; изъ нихъ болѣе всѣхъ извѣстенъ триметилэтиленъ $(CH_3)_2 = C = CH (CH_3)$, получаемый нагрѣваніемъ бромильнаго амиловаго спирта съ хлористымъ цинкомъ $C_5H_{12}O = H_2O + C_5H_{10}$. Такъ какъ бродильный амиловый спиртъ слѣдуетъ принимать какъ изобутилкарбинолъ, то при переходѣ его въ амиленъ должно происходить, одновременно съ отщепленіемъ воды, еще перекиненіе въ частицѣ. Чистый амиленъ кипитъ при 37° С.; для данной реакціи употребляютъ кипящіе между 25 и 42° части продажнаго амилена.

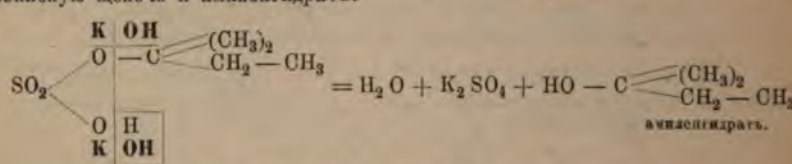
Цилиндръ закрывается, помѣщается въ сильно охлаждающую смѣсь въ горизонтальномъ положеніи и взбалтывается. Приблизительно черезъ 30 минутъ половина амилена перешла въ растворъ въ видѣ амилосѣрной кислоты. Послѣднюю отдѣляютъ съ нерастворившагося углеводорода (амилена) и вливаютъ кислотный растворъ въ двойное количество воды, въ которой находится ледъ, чтобы препятствовать нагрѣванію. Послѣ непродолжительнаго отстаиванія растворъ фильтруютъ сквозь намоченный водою фильтръ, чтобы выдѣлить послѣдніе остатки углеводородовъ, нейтрализуютъ потомъ извѣстковымъ молокомъ или ѣдкимъ натромъ и подвергаютъ перегонкѣ. При перегонкѣ переходитъ вначалѣ преимущественно амиленгидратъ и немного воды. Перегонъ освобождается отъ воды настаиваніемъ съ свѣжепрокаленнымъ поташомъ и фракціонируется, при чемъ собирается только та часть, которая переходитъ между 100 и 102,5° C.

Химическій процессъ при этомъ легко понятенъ. Принадлежащій къ этиленовому ряду непредѣльный углеводородъ амиленъ присоединяется къ сѣрной кислотѣ, образуя амилосѣрную кислоту:

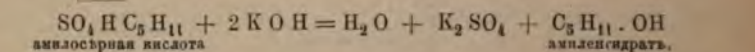


амиленъ — амилосѣрная кислота.

Послѣдняя распадается при перегонкѣ съ водными растворами щелочей на сѣрнокислую щелочь и амиленгидратъ.



амиленгидратъ.



амилосѣрная кислота — амиленгидратъ.

Названіе „амиленгидратъ“ препаратъ имѣетъ отъ того, что его можно принять за гидратъ амилена, какъ видно изъ способа приготовленія. C_5H_{10} = амиленъ, $C_5H_{12}O$ = амиленгидратъ.

Свойства. Амиленгидратъ образуетъ прозрачную, безцвѣтную, маслообразную, летучую жидкость, проницательнаго, своеобразнаго запаха, напоминающаго одновременно запахъ камфоры, мятнаго масла и паралдегида. Реакція нейтральная и вкусъ жгучій. Его уд. вѣсъ при 0° = 0,828, при + 12° = 0,812, фармакопея опредѣляетъ уд. вѣсъ при 15° въ 0,815 до 0,820. Въ чистомъ видѣ онъ кипитъ при + 102,5°, но такъ какъ незначительная примѣсь воды понижаетъ точку кипѣнія уже на нѣсколько градусовъ, то фармакопея допускаетъ колебаніе точки плавленія между 99 и 103°. Въ охладительной смѣси изъ поваренной соли и льда амиленгидратъ застываетъ при — 12,5° C., образуя длинные игольчатые кристаллы, которые опять расплываются при — 12° C. Растворяется въ 8 ч. воды при 15°, образуя прозрачную жидкость, которая при нагрѣваніи мутнѣетъ. Съ спиртомъ, эѳиромъ, хлороформомъ, нефтянымъ бензиномъ, глицериномъ и жирными маслами амиленгидратъ смѣшивается во всѣхъ пропорціяхъ.

Какъ третичный спиртъ, амиленгидратъ не даетъ при окисленіи ни алдегида, ни кислоты, ни кетона съ одинаковымъ числомъ атомовъ углерода. При окисленіи съ двухромокаліевою солью и сѣрною кислотою онъ распадается на уксусную кислоту и ацетонъ.

Испытаніе. Тождество препарата опредѣляется свойственнымъ ему запахомъ, совмѣстно съ нижеслѣдующими реакціями, назначенными для испытанія на чистоту.

1) Препаратъ долженъ застывать при — 12,5° въ длинные кристаллы, которые расплываются при — 12°.

2) Все количество должно перегоняться не выше чѣмъ при 103—104° С. Точка кипѣнія чистаго препарата находится при 102,5°, если она выше, то можно подозрѣвать присутствіе въ препаратѣ ядовитаго бродильнаго амиловаго спирта, кипящаго при 131° С. Точка кипѣнія, находящаяся ниже 102,5°, причиняется обыкновенно присутствіемъ воды. Послѣднее можетъ встрѣчаться не рѣдко, такъ какъ амиленгидратъ очень гигроскопиченъ, слѣдовательно легко притягиваетъ воду и очень трудно освобождается отъ слѣдовъ послѣдней. Незначительную примѣсь воды фармакопея, впрочемъ, допускаетъ.

3) Удѣльный вѣсъ долженъ быть отъ 0,815 до 0,820 при 15° С.

4) 1 g. амиленгидрата долженъ растворяться въ 8 ч. воды, образуя прозрачный растворъ (углеводороды остались бы нерастворенными). Подобный растворъ не долженъ окрашивать чувствительную синюю лакмусовую бумагу въ красный цвѣтъ (отъ сѣрной кислоты).

5) 1 g. амиленгидрата растворяютъ въ 20 g. воды и къ раствору прибавляютъ 2 капли раствора марганцовокаліевой соли, при чемъ не должно происходить обезцвѣчиванія жидкости въ продолженіе 10 минутъ, что указывало бы на присутствіе этиловаго или амиловаго спиртовъ (или ихъ алдегидовъ), которые, какъ извѣстно, возстановляютъ марганцовокаліевую соль уже на холодѣ, между тѣмъ какъ амиленгидратъ, какъ третичный спиртъ, при подобныхъ условіяхъ не подвергается окисленію.

6) Къ 10 каплямъ раствора азотносеребряной соли прибавляютъ столько амміака, пока снова не растворится первоначально образовавшійся черный осадокъ. Къ этому слабо-амміачному раствору серебра прибавляютъ 10 ccm. раствора амиленгидрата (1 : 20) и вставляютъ пробирную трубочку въ стаканъ съ кипящею водою. Въ продолженіе 10 минутъ не должно происходить возстановленія азотносеребряной соли, которое узнается или окрашиваніемъ въ темный цвѣтъ или образованіемъ зеркала. Въ такомъ случаѣ амиленгидратъ содержитъ алдегидъ (этиловый, валеровый алдегиды).

Сохраненіе. Съ предосторожностью (списокъ Б.), въ небольшихъ стклянкахъ въ темномъ мѣстѣ. Ради гигроскопичности амиленгидрата слѣдуетъ употреблять хорошія пробки для закупориванія болѣе значительныхъ запасовъ. Если вслѣдствіе поглощенія воды точка кипѣнія препарата оказывается пониженною и уд. вѣсъ повышеннымъ, то это легко устраняется тѣмъ, что амиленгидратъ настаиваютъ въ теченіе сутокъ съ сильно прокаленнымъ поташемъ и затѣмъ перегоняютъ.

Примѣненіе. Амиленгидратъ былъ предложенъ въ 1887 г. v. Mering'омъ какъ вѣрное снотворное. Относительно интенсивности дѣйствія онъ будто занимаетъ мѣсто между хлоралгидратомъ и паральдегидомъ. 2 g. амиленгидрата имѣютъ одинаковое дѣйствіе съ 1 g. хлоралгидрата или 3 g. паральдегида.—Какъ на особое преимущество препарата указываютъ на то, что при употребленіи его не происходитъ вліянія на дѣятельность дыхательныхъ органовъ и сердца. Въ среднихъ дозахъ его дѣйствіе преимущественно простирается на большой мозгъ, въ болѣе значительныхъ дозахъ—на спинной мозгъ и Medulla oblongata, рефлексы исчезаютъ, дыханіе прекращается, наконецъ останавливается сердцебіеніе. — v. Mering рекомендуетъ средство преимущественно въ случаяхъ нервной безсонницы, тамъ, гдѣ противопоказуются другія снотворныя (при порокахъ сердца), при малокровныхъ, чахоточныхъ и выздаравливающихъ по 3—5 g. pro dosi. У дѣтей, страдающихъ коклюшемъ, средство примѣняли

не безъ успѣха. — При назначеніи средства слѣдуетъ обратить вниманіе на то обстоятельство, что оно въ водѣ трудно растворяется, и прописывать столько воды, чтобы растворился весь амилгидратъ, иногда можетъ случиться, что больной съ послѣднимъ остаткомъ лѣкарства принимаетъ одновременно такое количество амилгидрата, что происходитъ отравленіе.

Слѣдуетъ при случаѣ обратить вниманіе врача на вышеуказанное обстоятельство.

Высшій однократный пріемъ: 1 драхма = 3,75 g.
Высшій суточный пріемъ: 2 драхмы = 7,50 g.

67. Amylium nitrosum.

Amyloxydum nitrosum. Amyle nitrosa. Aether amylicus nitrosus. Nitrites amylicus. Азотистый амиловый эѳиръ. Амилнитритъ. Amylnitrit. Salpetrigsäure — (Iso—) Amylaether. Amylennitrit. Azotite d'amyle. Ether amylnitreux. Ether amylazoteux. Nitrite d'amyle. Nitrite of amylether. Nitrous amylether.

Исторія. Амилнитритъ былъ впервые приготовленъ въ 1844 г. Balard'омъ; впослѣдствіи изслѣдовали его Rieckher, затѣмъ Guthrie (1859), который опредѣлилъ его точку кипѣнія при 99° C. Richardson ввелъ амилнитритъ въ медицину въ 1866 г. Въ послѣднее время его подвергнули всестороннему изслѣдованію Solger, Riegel, Frank, Senator и др. врачи.

Приготовленіе. Амилнитритъ можно приготовлять различными способами, но всегда слѣдуетъ остерегаться вдыхать пары его, такъ какъ этимъ легко можно вызвать тяжкія заболѣванія, даже смерть. Самымъ лучшимъ и выгоднымъ способомъ полученія препарата является пропусканіе азотистой или азотноватой кислоты въ амиловый спиртъ. Колба (A) наполняется до $^1/_3$ своей емкости чистымъ амиловымъ спиртомъ, соединяется плотно посредствомъ стеклянной трубочки, согнутой въ острый уголъ, съ холодильникомъ Либиха и съ находящимся въ горшкѣ съ холодною водою пріемникомъ, въ который продолженіе холодильника погружается возможно глубже. Колба (A), находящаяся на проволочной сѣткѣ, соединена, кромѣ холодильника еще съ другою колбою (B), въ которой производится образованіе азотистой кислоты, при чемъ стеклянная трубочка, назначенная для проведенія паровъ азотистой или азотноватой кислотъ, почти достигаетъ дна колбы съ амиловымъ спиртомъ. На 100 ч. амиловаго спирта берутъ 20 ч. крахмала и 250 ч. азотной кислоты уд. вѣса 1,200 и получаютъ достаточное количество азотноватой кислоты. Этой смѣсью наполняютъ колбу не болѣе, чѣмъ на половину ея емкости, и снабжаютъ предохранительною трубочкою (рис. 58).

Сперва нагрѣваютъ амиловый спиртъ до 100° и впускаютъ въ него азотистую кислоту, предварительно удаляя огонь. Вслѣдствіе происходящей при этомъ реакціи содержимое колбы легко кипитъ и перегоняется амилнитритъ. Къ концу операціи, когда реакція и кипѣніе жидкости прекращаются, колбу съ амиловымъ спиртомъ нагрѣваютъ на столько, чтобы термометръ показалъ 100° C. Если при этой температурѣ уже болѣе ничего не перегоняется, то прекращаютъ прибавленіе азотистой кислоты и колбѣ даютъ остыть.

Перегонъ сначала взбалтываютъ по нѣсколько разъ съ небольшими порціями мелкой двууглекатріевой соли, а затѣмъ, послѣ полнаго насыщенія свободной кислоты, смѣшиваютъ съ равнымъ объемомъ холодной воды, взбалтываютъ и оставляютъ для отстаиванія. Слитый съ воды слой амилнитрита снова взбалтывается съ водою, опять сливается, освобождается отъ послѣднихъ слѣдовъ воды сплавленнымъ хлористымъ кальціемъ и ректифицируется изъ колбы въ водяной банѣ, при чемъ переходящая вначалѣ при 90° C. часть выливается, а перегоняющаяся при 96 — 100° C. порція собирается отдѣльно какъ оффицинальный амилнитритъ. Получается около 70 частей изъ 100 частей чистаго амиловаго спирта (Hilger).

Образованіе азотистой кислоты производится съ выгодою нагрѣваніемъ азотной кислоты съ мышьяковистымъ ангидридомъ.

Чтобы приготовить съ поучительною цѣлью небольшія количества амилнитрита, поступаютъ слѣдующимъ образомъ:

Въ круглую колбу отвѣшиваютъ 50 g. амиловаго спирта, затѣмъ 50 g. крѣпкой сѣрной кислоты, нагрѣваютъ до 120° и даютъ остыть. Колбу ставятъ въ песчаную баню или на проволочную сѣть и соединяютъ съ холодильникомъ Либиха, а въ пробкѣ укрѣпляютъ небольшую раздѣлительную воронку съ стекляннымъ краномъ, въ которой находится растворъ 35 ч. азотистокаліевой соли въ возможно меньшемъ количествѣ (30 ч.) воды. Содержимое колбы нагрѣваютъ до 105° C. и прибавляютъ изъ воронки по каплямъ растворъ азотистокаліевой соли. Образующійся амилнитритъ отгоняется, даже въ такомъ случаѣ, если прекращаютъ нагрѣваніе. Къ концу операціи поддерживаютъ реакцію нагрѣваніемъ. Съ перегономъ поступаютъ, какъ выше указано.

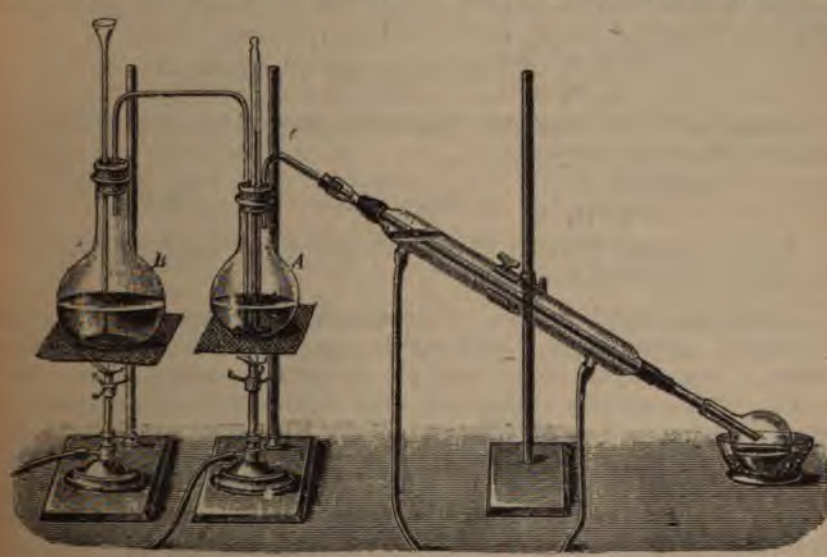


Рис. 58.

Химія. Образованіе амилнитрита происходитъ такимъ образомъ, что амиловый спиртъ и азотистая кислота соединяются въ азотистый амиловый эѳиръ, т. е. амилнитритъ.

1) $2\,C_5H_{11}.OH + N_2O_3 = H_2O + 2\,[C_5H_{11}ONO]$
амиловый спиртъ — азотистый ангидридъ — амилнитритъ.

2) $C_5H_{11}\boxed{OH + H}ONO = H_2O + C_5H_{11}ONO$
амиловый спиртъ — азотистая кислота — амилнитритъ.

3) $C_5H_{11}\boxed{OH + H}OSO_3H = H_2O + SO_4H.C_5H_{11}$
амиловый спиртъ — сѣрная кислота — амилосѣрная кислота.

$SO_4HC_5H_{11} + NO_2K = KHSO_4 + C_5H_{11}NO_2$
амилосѣрная кислота — азотисто-каліевая соль — двусѣрно-каліевая соль — амилнитритъ.

По своему химическому составу амилнитритъ представляетъ азотисто-амиловый (сложный) эѳиръ, т. е. азотистую кислоту, въ которой H-атомъ замѣщенъ одноэквивалентнымъ амиловымъ остаткомъ C_5H_{11}.

NO_2H — азотистая кислота

$NO_2C_5H_{11}$ — амилнитритъ.

Формула $C_5H_{11}NO_2$ выражаетъ, впрочемъ, просто химическій составъ препарата; формула строенія амилнитрита слѣдующая:

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!CH - CH - CH_2 - O - NO$$

изъ которой видно, что амилнитритъ представляетъ производное изоамиловаго спирта, далѣе, что мы въ немъ имѣемъ сложный эѳиръ азотистой кислоты, но не нитро-соединеніе.

Какъ эѳиръ азотистой кислоты амилнитритъ расщепляется щелочами, даже простою водою, въ свои составныя части, т. е. въ амиловый спиртъ и азотистую кислоту.

$$\begin{matrix}C_5H_{11}O\\+HO\end{matrix}\Big|\begin{matrix}NO\\H\end{matrix} = C_5H_{11}OH + NO_2H.$$

Водородомъ въ моментѣ выдѣленія образуется изъ амилнитрита амиловый спиртъ и амміакъ:

$$\begin{matrix}C_5H_{11}O\\+\mathbf{H}\end{matrix}\Big|\begin{matrix}N\\\mathbf{H_3}\end{matrix}\Big|\begin{matrix}O\\\mathbf{H_2}\end{matrix} = C_5H_{11}OH + NH_3 + H_2O$$

Обѣ послѣднія реакціи отличаютъ азотистый амиловый эѳиръ отъ изомерныхъ нитро-соединеній.

Свойства. Амилнитритъ представляетъ нейтральную и немного кисловатую, прозрачную, желтоватую, весьма подвижную жидкость прянаго и жгучаго вкуса и какъ бы плодоваго запаха. Онъ кипитъ при 97 — 99° и имѣетъ удѣльный вѣсъ 0,87 — 0,88. Удѣльный вѣсъ чистаго амилнитрита = 0,877 при 15° С. При зажиганіи горитъ желтымъ, свѣтящимся и коптящимъ пламенемъ. Растворъ ѣдкаго кали его разлагаетъ, выдѣляя амиловый спиртъ (см. химію). Не растворяется въ водѣ; смѣшивается во всѣхъ пропорціяхъ со спиртомъ, эѳиромъ, хлороформомъ, бензиномъ и нефтянымъ эѳиромъ, съ сѣроуглеродомъ даетъ мутную смѣсь. Воздухъ, свѣтъ и вода его разлагаютъ. Первоначально нейтральный амилнитритъ принимаетъ со временемъ, разлагаясь, кислую реакцію и содержитъ тогда свободную азотистую и азотную кислоты, далѣе валеріановую кислоту, валеровый алдегидъ, а также и амиловый спиртъ.

Если на растворъ сѣрножелѣзистой соли помѣщаютъ слой амилнитрита, то появляется мало-по-малу темнобурое окрашиваніе, вслѣдствіе того, что выдѣляется азотистая кислота. Эта реакція появляется сейчасъ-же послѣ прибавленія нѣсколькихъ капель соляной кислоты.

При смѣшиваніи съ крѣпкой сѣрной кислотою происходитъ разложеніе, при чемъ жидкость пѣнится, выдѣляя газъ. Если къ этой смѣси черезъ нѣсколько минутъ прибавляютъ воду, то появляется пріятный плодовый запахъ валеріаново-амиловаго эѳира, вслѣдствіе того, что освобожденная азотистая кислота окисляетъ въ валеріановую кислоту часть, также освобожденнаго, амиловаго спирта и присутствующая сѣрная кислота соединяетъ валеріановую кислоту съ амиловымъ спиртомъ въ валеріаново-амиловый эѳиръ.

Такъ какъ пары амилнитрита сильно вліяютъ на дѣятельность сердца, то слѣдуетъ по возможности избѣгать вдыханія паровъ, даже неосторожно нюхать жидкость.

Испытаніе. Тождество препарата установляется по своеобразному запаху, далѣе по вѣрному удѣльному вѣсу (0,87 — 0,88) и точкѣ

2) Межплодникъ, состоящій изъ 3 слоевъ. Его клѣтки, равно какъ у кожицы, утолщены и способны набухать.

3) За межплодникомъ слѣдуетъ слой вытянутыхъ въ поперечномъ направленіи клѣтокъ, преимущественно прямоугольныхъ и снабженныхъ многочисленными порами, плотно, безъ промежутковъ, соединенныхъ между собою.

4) Образуемая 4 слоемъ внутренняя оболочка плода состоитъ изъ рыхло соединенныхъ или совершенно разъединенныхъ, вытянутыхъ въ продольномъ направленіи, мѣшковидныхъ клѣтокъ.

Слѣдующая затѣмъ оболочка сѣмени состоитъ:

5) изъ двойнаго слоя буроокрашенныхъ клѣтокъ и

6) изъ такъ наз. гіалиноваго слоя, который на поперечномъ разрѣзѣ является въ видѣ безцвѣтной, безструктурной оболочки.

Слѣдующій слой представляетъ, принадлежащій къ эндоспермѣ, бѣлковый слой, состоящій изъ одного ряда квадратныхъ, довольно толстостѣнныхъ клѣтокъ,—содержимое его состоитъ изъ протеиновыхъ (бѣлковыхъ) веществъ. Слѣдующая затѣмъ крахмалоносная ткань, собственно эндосперма, образующая бо́льшую часть зерна, состоитъ изъ тонкостѣнныхъ, паренхимныхъ клѣтокъ, связанныхъ другъ съ другомъ безъ промежутковъ.

Рис. 59. Поперечный разрѣзъ пшеничнаго зерна. Увелич. 160 разъ. F. Оболочка плода. S. Оболочка сѣмени. K. Бѣлковый слой. E. Эндосперма. ep. Кожица. m. Межплодникъ. qu. Слой изъ вытянутыхъ въ поперечномъ направленіи клѣтокъ. sch. Мѣшковидныя клѣтки. br. Слой буроокрашенныхъ клѣтокъ. h. Гіалиновый слой.

Свойства. Крахмалъ ($C_6H_{10}O_5 = 162$) представляется какъ индифферентное, на воздухѣ неизмѣняющееся, не кристаллизующееся вещество, безъ вкуса и запаха. Онъ образуетъ бѣлый, весьма нѣжный порошокъ, хрустящій между пальцами и на зубахъ, или неправильные, матовые куски, довольно трудно растирающіеся между пальцами. Удѣльный вѣсъ крахмала 1,5 — 1,6. Обыкновенный продажный крахмалъ содержитъ 15 — 18% влаги. Формула такого „гидрата“ $= C_{72}H_{121}O_{62}$.

При обработкѣ съ избыткомъ воды крахмалъ поглощаетъ до 80% послѣдней. „Зеленый“ крахмалъ содержитъ обыкновенно до 40 — 45% воды. Подобный товаръ нельзя просѣять, онъ спекается и образуетъ комки. Его просушиваютъ при невысокой температурѣ. Вода испаряется совершенно только при 125 — 135°. Подобный обезвоженный крахмалъ очень гигроскопиченъ.

Сухой крахмалъ превращается при 200° въ декстринъ, но въ присутствіи кислотъ превращеніе совершается уже при значительно болѣе низкой температурѣ. Въ холодной водѣ, спиртѣ, эѳирѣ, хлороформѣ, бензолѣ и пр. крахмалъ не растворяется. Въ водѣ, имѣющей болѣе 55°, крахмальныя зерна разбухаютъ и образуютъ клейстеръ, при

68. Amylum Tritici.

Пшеничный крахмалъ. Weizenstärke. Amidon. Fécule amylacée. Amydon de froment. Wheaten amylum. Wheaten starch.

Исторія. М. Порцій Катонъ сообщаетъ въ 2 столѣтіи до Р. Х. способъ полученія крахмала въ своемъ сочиненіи De re rustica. Плиній и Діоскоридъ объясняютъ происхожденіе названія Amylum (α-μυλος) отъ того, что для его приготовленія не пользовались мельницами (μυλος). Впервые его приготовляли на островѣ Хіосѣ, затѣмъ на островѣ Критѣ и въ Египтѣ. Изслѣдованіемъ химическаго состава крахмала преимущественно занимался Nägeli.

Крахмалъ представляетъ собою исключительно растительный продуктъ изъ группы углеводовъ. Онъ образуется подъ дѣйствіемъ свѣта и углекислоты воздуха изъ хлорофилловыхъ зеренъ растенія, какъ продуктъ ассимиляціи.

$$6\,CO_2 + 5\,H_2O = C_6H_{10}O_5 + 12\,O.$$

Вслѣдствіе этого подобный крахмалъ называется первичнымъ или ассимиляціоннымъ крахмаломъ. Его присутствіе легко доказывается помощью іодныхъ реактивовъ (см. ниже) въ хлорофилловыхъ зернахъ зеленыхъ листьевъ, которые были подвергнуты дѣйствію свѣта. Ночью, во время прекращенія процесса ассимиляціи, указанный крахмалъ растворяется (при помощи діастаза) и отправляется, преимущественно въ видѣ сахара, по клѣткамъ къ тѣмъ частямъ растенія, гдѣ онъ требуется для образованія новыхъ клѣтокъ, какъ напр. на точкахъ наростанія, или для питанія уже существующихъ клѣтокъ. Неизрасходованная въ указанныхъ мѣстахъ часть крахмала собирается въ сосѣднихъ клѣткахъ въ видѣ мельчайшихъ зернышекъ, носящихъ названіе передвижнаго или транзиторнаго крахмала, чтобы при надобности снова быть растворенымъ и служить для образованія клѣтчатки. На ряду съ этимъ главнымъ значеніемъ крахмала, онъ еще служитъ для образованія протеиновыхъ веществъ и поддерживаетъ дыханіе растенія. Послѣ полнаго развитія всѣхъ вегетативныхъ органовъ и цвѣтовъ растенія прекращается непосредственное примѣненіе образующагося въ хлорофилловыхъ зернахъ крахмала, и послѣдній отправляется къ другимъ органамъ, въ которыхъ онъ накопляется и сохраняется до слѣдующаго растительнаго періода. Подобными органами служатъ: при однолѣтнихъ растеніяхъ—сѣмена, при растеніяхъ же, у которыхъ надземные органы погибаютъ, а сохраняются подземные—послѣдніе, какъ корневища, корни, клубни; а при растеніяхъ, у которыхъ сохраняется стволъ,—также и послѣдній. Этотъ крахмалъ называется запаснымъ крахмаломъ и служитъ въ слѣдующемъ году растенію для питанія, до развитія новыхъ листьевъ, при помощи которыхъ только начинается процессъ ассимиляціи. Только запасный крахмалъ накопляется въ растеніи въ столь значительномъ количествѣ, что добываніе его оказывается выгоднымъ.

Фармакопея предписываетъ для употребленія пшеничный крахмалъ, добываемый изъ сѣмянъ различныхъ видовъ пшеницы, Triticum sativum, Lam. (сем. Gramineae—Hordeae), преимущественно: простой пшеницы Triticum sativum vulgare (T. vulgare Villars), твердой или стекловидной пшеницы Triticum sativum durum (T. durum Desf.), англійской пшеницы Triticum sativum turgidum (T. turgidum L.), пырея Triticum sativum Spelta (T. Spelta L.).

Строеніе пшеничнаго зерна. Пшеничное зерно имѣетъ тупо-трехгранную, съ продолговато-яйцеобразнымъ очертаніемъ, форму; на спинной сторонѣ находится сморщенный, продолговатый рубчикъ, подъ которымъ лежитъ зародышъ. На брюшной сторонѣ имѣется довольно глубокая бороздка, на концѣ зерна находятся волоски, такъ наз. „бородка“. На поперечномъ разрѣзѣ можно различать подъ микроскопомъ слѣдующее (рис. 59): сросшія вмѣстѣ оболочки сѣмени и плода состоятъ изъ 6 слоевъ.

1) Кожица (epidermis), съ нѣжною надкожицею (cuticula). Въ кожицѣ укрѣплены одноклѣтныя, толстостѣнныя волоски бородки.

2) Межплодникъ, состоящій изъ 3 слоевъ. Его клѣтки, равно какъ у кожицы, утолщены и способны набухать.

3) За межплодникомъ слѣдуетъ слой вытянутыхъ въ поперечномъ направленіи клѣтокъ, преимущественно прямоугольныхъ и снабженныхъ многочисленными порами, плотно, безъ промежутковъ, соединенныхъ между собою.

4) Образуемая 4 слоемъ внутренняя оболочка плода состоитъ изъ рыхло соединенныхъ или совершенно разъединенныхъ, вытянутыхъ въ продольномъ направленіи, мѣшковидныхъ клѣтокъ.

Слѣдующая затѣмъ оболочка сѣмени состоитъ:

5) изъ двойнаго слоя буроокрашенныхъ клѣтокъ и

6) изъ такъ наз. гіалиноваго слоя, который на поперечномъ разрѣзѣ является въ видѣ безцвѣтной, безструктурной оболочки.

Слѣдующій слой представляетъ, принадлежащій къ эндоспермѣ, бѣлковый слой, состоящій изъ одного ряда квадратныхъ, довольно толстостѣнныхъ клѣтокъ,—содержимое его состоитъ изъ протеиновыхъ (бѣлковыхъ) веществъ. Слѣдующая затѣмъ крахмалоносная ткань, собственно эндосперма, образующая бо́льшую часть зерна, состоитъ изъ тонкостѣнныхъ, паренхимныхъ клѣтокъ, связанныхъ другъ съ другомъ безъ промежутковъ.

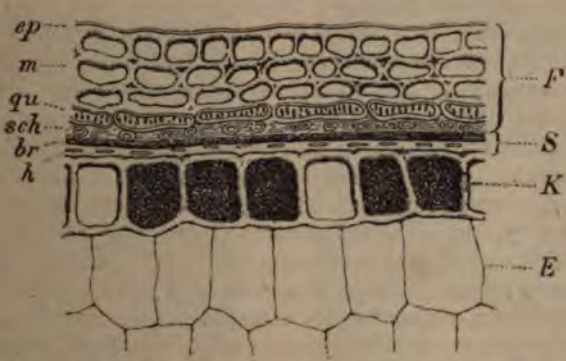


Рис. 59. Поперечный разрѣзъ пшеничнаго зерна. Увелич. 160 разъ. F. Оболочка плода. S. Оболочка сѣмени. K. Бѣлковый слой. E. Эндосперма. ep. Кожица. m. Межплодникъ. qu. Слой изъ вытянутыхъ въ поперечномъ направленіи клѣтокъ. sch. Мѣшковидныя клѣтки. br. Слой буроокрашенныхъ клѣтокъ. h. Гіалиновый слой.

Свойства. Крахмалъ ($C_6H_{10}O_5 = 162$) представляется какъ индифферентное, на воздухѣ неизмѣняющееся, не кристаллизующееся вещество, безъ вкуса и запаха. Онъ образуетъ бѣлый, весьма нѣжный порошокъ, хрустящій между пальцами и на зубахъ, или неправильные, матовые куски, довольно трудно растирающіеся между пальцами. Удѣльный вѣсъ крахмала 1,5 — 1,6. Обыкновенный продажный крахмалъ содержитъ 15 — 18% влаги. Формула такого „гидрата“ $= C_{72}H_{121}O_{62}$.

При обработкѣ съ избыткомъ воды крахмалъ поглощаетъ до 80% послѣдней. „Зеленый“ крахмалъ содержитъ обыкновенно до 40 — 45% воды. Подобный товаръ нельзя просѣять, онъ спекается и образуетъ комки. Его просушиваютъ при невысокой температурѣ. Вода испаряется совершенно только при 125 — 135°. Подобный обезвоженный крахмалъ очень гигроскопиченъ.

Сухой крахмалъ превращается при 200° въ декстринъ, но въ присутствіи кислотъ превращеніе совершается уже при значительно болѣе низкой температурѣ. Въ холодной водѣ, спиртѣ, эѳирѣ, хлороформѣ, бензолѣ и пр. крахмалъ не растворяется. Въ водѣ, имѣющей болѣе 55°, крахмальныя зерна разбухаютъ и образуютъ клейстеръ, при

чемъ очертанія и слоистость зеренъ исчезаютъ и ядро зерна выступаетъ сквозь лопнувшую оболочку. У пшеничнаго крахмала разбуханіе начинается при 50°, образованіе клейстера при 65° и оканчивается при 67,5°. Приготовленный изъ пшеничнаго крахмала клейстеръ имѣетъ синеватый оттѣнокъ. Вслѣдствіе незначительнаго содержанія въ пшеничномъ крахмалѣ клейковины, приготовленный изъ него клейстеръ крѣпче склеиваетъ, чѣмъ картофельный клейстеръ. Если при приготовленіи клейстера не превышаютъ 100, то крахмалъ не растворяется. Равнымъ же образомъ, какъ горячая вода, дѣйствуютъ еще растворы ѣдкаго кали и натра, хлористаго цинка, хлористаго кальція, хлористаго магнія, іодистаго и бромистаго калія.

Главнѣйшею реакціею на крахмалъ считается реакція съ іодомъ (открыта въ 1844 г. Colin'омъ и Gaultier de Claubry'емъ). Реакція состоитъ въ томъ, что въ присутствіи воды и іодистаго водорода крахмалъ окрашивается въ голубой цвѣтъ самымъ незначительнымъ количествомъ іода ($^1/_{500,000}$). Образующееся при томъ чрезвычайно непрочное соединеніе, іодистый крахмалъ, содержитъ, по F. Mylius'y, 18% іода, его формула: $(C_{24}H_{40}O_{20}J)_4JH$.

Какъ реактивомъ можно пользоваться лучше всего іодною водою и іодистымъ каліемъ съ іодомъ. При кипяченіи іодистый крахмалъ обезцвѣчивается и окрашивается снова при остываніи. Щелочи обезцвѣчиваютъ іодистый крахмалъ, прибавленіе же кислоты снова вызываетъ окрашиваніе. Хлоръ, азотная кислота, сѣроводородъ, сѣрнистая кислота разрушаютъ окраску, спиртъ извлекаетъ іодъ изъ іодистаго крахмала. Равнымъ же образомъ обезцвѣчивается іодистый крахмалъ, подвергнутый продолжительное время дѣйствію свѣта и воздуха или подвергнутый діализу. — Не всегда окрашиваніе бываетъ чисто-голубое, встрѣчаются оттѣнки отъ голубаго черезъ фіолетовый, красный, красножелтый до бураго, зависящіе отъ свойства реактива и крахмала. (Подробности см. Tschirch. Angewandte Pflanzenanatomie I p. 92 ff).

Пшеничный крахмалъ, составляющій 60—70% вѣса пшеничнаго зерна, состоитъ частью изъ большихъ чечевицеобразныхъ, частью изъ значительно меньшихъ, кругловатыхъ зеренъ. Между двумя величинами очень рѣдко встрѣчаются переходныя формы (рис. 60). Лежащія на плоской сторонѣ большія зерна—не совсѣмъ круглы, а болѣе продолговаты съ немного вогнутыми очертаніями. Въ діаметрѣ онѣ имѣютъ обыкновенно 0,02—0,03 mm., зерна въ 0,05 mm. очень рѣдко встрѣчаются. Концентрическая слоистость замѣчается рѣдко, и то лишь у мелкихъ зеренъ, за то въ центрѣ зерна часто видны продольныя щели или звѣздообразныя трещины. Чтобы убѣдиться въ чечевицеобразной формѣ крахмальныхъ зеренъ, опускаютъ на предметное стеклышко рядомъ съ покрывнымъ стеклышкомъ каплю воды и помѣщаютъ съ другой стороны полоску фильтровочной бумаги между предметнымъ и покрывнымъ стеклышками; вслѣдствіе вызваннаго этимъ теченія воды зерна переворачиваются и лежа на узкой сторонѣ, являются эллиптическими и веретенообразными. То же самое достигается при прибавленіи капли спирта, который, смѣшиваясь съ водою, вызываетъ подобное теченіе, приводя этимъ крахмальныя зерна въ движеніе. Маленькія, имѣющія не болѣе 0,006 mm. въ діаметрѣ, зерна бываютъ или простыя, и въ такомъ случаѣ кругловатыя, или сложныя, т. е. состоящія изъ двухъ—трехъ легко распадающихся, многоугольныхъ тѣлецъ.

2) Примѣсь другихъ видовъ крахмала опредѣляется, лучше всего, посредствомъ микроскопа при увеличеніи не менѣе чѣмъ въ 200 разъ. Слѣдуетъ упомянуть, что пшеница, которая была переработана на крахмалъ, могла содержать другія зерна, такъ что присутствіе нѣсколькихъ постороннихъ крахмальныхъ зеренъ не можетъ считаться доказательствомъ умышленной подмѣси. Подмѣшиваютъ къ пшеничному обыкновенно картофельный крахмалъ (рис. 61). Послѣдній состоитъ: 1) изъ простыхъ, большихъ, довольно неправильныхъ трехъ— или четырехугольныхъ, съ округленными углами, часто ромбическихъ, ясно слоистыхъ, но не плоскихъ зеренъ, съ ядромъ въ узкомъ концѣ и 2) маленькихъ, кругловатыхъ или средней величины, полусложныхъ или сложныхъ, съ ядромъ въ срединѣ и менѣе ясно выраженною слоистостью. Большія зерна часто имѣютъ величину въ 0,07—0,09 mm., въ исключительныхъ случаяхъ до 0,145 mm. Внѣшняя форма и, особенно, ясно выраженная слоистость зеренъ у картофельнаго крахмала столь характерны, что ихъ очень легко можно узнать подъ микроскопомъ. — Болѣе значительную примѣсь картофельнаго крахмала можно узнать, сверхъ того, если взболтать въ реактивной трубочкѣ 1 g. испытуемаго крахмала съ смѣсью 6,6 g. соляной кислоты и 3,3 g. перегнанной воды. Картофельный крахмалъ узнается характернымъ травянымъ запахомъ, напоминающимъ запахъ свѣжихъ, незрѣлыхъ бобовыхъ стружекъ. Этотъ характерный запахъ картофельнаго крахмала можно удалить обработкою растворомъ соды.

Для опредѣленія могущихъ встрѣчаться въ пшеничномъ крахмалѣ другихъ сортовъ, служитъ слѣдующая

сравнительная таблица для опредѣленія имѣющихся въ торговлѣ сортовъ крахмала (по Moeller'у).

A. Всѣ или почти всѣ зерна простыя (съ кругловатымъ очертаніемъ): **картофель, маранта, куркума, Canna, Dioscorea, пшеница, каштанъ, бобовыя, бананъ.**

Большія зерна чечевицеобразныя, съ центральнымъ ядромъ, слоистость неясная или совсѣмъ отсутствуетъ, маленькія зерна шарообразныя или въ видѣ многоугольныхъ обломковъ: **пшеница.**

Большинство зеренъ почкообразныя или эллиптическія съ продольною трещиною, на краяхъ съ ясно выраженною слоистостью, безъ обломковъ: **бобовыя.**

a) Многія зерна болѣе 0,05 mm: **картофель, Canna.**

Большинство зеренъ яйце-, раковино- или клинообразныя, съ ясною слоистостью вокругъ ядра въ остромъ концѣ; нѣкоторыя зерна на видъ сложныя: **картофель.**

Многія зерна щитообразныя, болѣе 0,1 mm. Ядро въ широкомъ, часто рубчатомъ и заостренномъ концѣ, слоистость ясная, сложныя зерна отсутствуютъ: **Canna.**

b) Зерна только въ исключительныхъ случаяхъ, или вовсе не достигаютъ 0,05 mm: **маранта, куркума, Dioscorea, каштанъ, бананъ.**

\+ Зерна плоскія, при взглядѣ съ узкой стороны цилиндрическія съ ясною слоистостью: **куркума, Dioscorea, бананъ.**

Зерна на съуженныхъ концахъ непосредственно переходятъ въ короткое остріе, и въ виду того съ боку похожи на завязанный мѣшочекъ, ядро въ остріи: **куркума.**

Зерна похожи на предыдущія, но узкій конецъ постепенно переходитъ въ клинообразную форму, рядомъ съ таковыми встрѣчаются еще груше- или бутылеобразныя формы: **Dioscorea.**

Зерна преимущественно мѣшочкообразныя, безъ острія. Ядро въ широкомъ, рѣже въ узкомъ концѣ: **бананъ.**

цами. Затѣмъ онѣ растираются между вальцами и смѣшиваются въ чанѣ съ водою такъ, чтобы получилась жидкая кашица. Смѣсь оставляется для броженія, пока вода не приметъ кислый вкусъ. Посредствомъ выжиманія, разминанія и промыванія въ волосяныхъ ситахъ, крахмалъ отдѣляется отъ постороннихъ составныхъ частей зерна. Получается около 55 — 65% крахмала. Остатки употребляются для кормленія скота.

Продажный товаръ. Пшеничный крахмалъ имѣется въ торговлѣ различнаго достоинства и чистоты. Для фармацевтическихъ цѣлей слѣдуетъ употреблять крахмалъ, существующій въ видѣ мельчайшаго порошка (Amylum Tritici pulvis subtilis), остальные сорта назначены для различныхъ хозяйственныхъ и техническихъ цѣлей. Достоинство опредѣляется названіями, какъ бѣлый патентованный, средній, простой крахмалъ и др. Такъ называемый патентованный или палочный крахмалъ въ неправильныхъ, призматическихъ или цилиндрическихъ палочкахъ, содержитъ примѣси жидкаго клейстера. Крахмалъ для бѣлья содержитъ ультрамаринъ, для придачи ему бо́льшей бѣлизны. Англійскій крахмалъ состоитъ изъ рисоваго или кукурузнаго крахмала. Глянцовый крахмалъ представляетъ собою смѣсь крахмала, буры, стеарина и проч. Кремовый крахмалъ окрашенъ въ желтый цвѣтъ посредствомъ охры. Хорошій пшеничный крахмалъ состоитъ изъ 82 — 85% крахмальныхъ зеренъ, 14 —18% воды, 0,1—0,15% клейковины, 1,0—1,5% растительныхъ волоконъ (изъ ткани пшеничнаго зерна) и 0,05—0,8% золы.

Сохраненіе. Пшеничный крахмалъ сохраняется въ защищенномъ отъ пыли и сухомъ мѣстѣ, такъ какъ на сыромъ воздухѣ содержаніе въ немъ воды можетъ увеличиваться на 6—7%.

Испытаніе. Пшеничный крахмалъ, какъ имѣющій въ торговлѣ довольно значительную стоимость, подвергается часто примѣшиванію крахмала другихъ растеній, преимущественно картофеля, кромѣ того еще и минеральныхъ веществъ, какъ гипса, тяжелаго шпата, магнезита, безводной глауберовой соли и проч. Испытаніе простирается: 1) на опредѣленіе количества золы, 2) на микроскопическое и химическое изслѣдованіе, для опредѣленія присутствующаго крахмала чужихъ растеній, 3) на опредѣленіе способности образовать клейстеръ и 4) на опредѣленіе количества воды. Послѣдняго испытанія фармакопея не требуетъ, но оно имѣетъ существенное значеніе, потому что, какъ уже было упомянуто, крахмалъ въ состояніи притягивать значительное количество воды.

1) Опредѣленіе количества золы. Послѣднее производится такъ: около 10 g. крахмала сжигаютъ надъ небольшимъ пламенемъ въ черную угольную массу, снимаютъ съ огня, растираютъ уголь, оставляютъ на нѣсколько часовъ на воздухѣ и помѣщаютъ затѣмъ въ болѣе сильное пламя. Если зола при томъ еще не получается совершенно бѣлою, то накаливаютъ еще разъ, прибавляя немного азотноаммiачной соли. Въ крахмалѣ, приготовленномъ перегнанною водою, количество золы не превышаетъ 0,2%, болѣе значительное содержаніе золы зависитъ отъ того, что при полученіи крахмала не была взята совершенно чистая вода. Фармакопея допускаетъ присутствіе 1% золы. Бо́льшее количество дало бы поводъ подозрѣвать подмѣсь минеральныхъ веществъ.

2) Примѣсь другихъ видовъ крахмала опредѣляется, лучше всего, посредствомъ микроскопа при увеличеніи не менѣе чѣмъ въ 200 разъ. Слѣдуетъ упомянуть, что пшеница, которая была переработана на крахмалъ, могла содержать другія зерна, такъ что присутствіе нѣсколькихъ постороннихъ крахмальныхъ зеренъ не можетъ считаться доказательствомъ умышленной подмѣси. Подмѣшиваютъ къ пшеничному обыкновенно картофельный крахмалъ (рис. 61). Послѣдній состоитъ: 1) изъ простыхъ, большихъ, довольно неправильныхъ трехъ— или четырехугольныхъ, съ округленными углами, часто ромбическихъ, ясно слоистыхъ, но не плоскихъ зеренъ, съ ядромъ въ узкомъ концѣ и 2) маленькихъ, кругловатыхъ или средней величины, полусложныхъ или сложныхъ, съ ядромъ въ срединѣ и менѣе ясно выраженною слоистостью. Большія зерна часто имѣютъ величину въ 0,07—0,09 mm., въ исключительныхъ случаяхъ до 0,145 mm. Внѣшняя форма и, особенно, ясно выраженная слоистость зеренъ у картофельнаго крахмала столь характерны, что ихъ очень легко можно узнать подъ микроскопомъ. — Болѣе значительную примѣсь картофельнаго крахмала можно узнать, сверхъ того, если взболтать въ реактивной трубочкѣ 1 g. испытуемаго крахмала съ смѣсью 6,6 g. соляной кислоты и 3,3 g. перегнанной воды. Картофельный крахмалъ узнается характернымъ травянымъ запахомъ, напоминающимъ запахъ свѣжихъ, незрѣлыхъ бобовыхъ стружекъ. Этотъ характерный запахъ картофельнаго крахмала можно удалить обработкою растворомъ соды.

Для опредѣленія могущихъ встрѣчаться въ пшеничномъ крахмалѣ другихъ сортовъ, служитъ слѣдующая

сравнительная таблица для опредѣленія имѣющихся въ торговлѣ сортовъ крахмала (по Moeller'у).

A. Всѣ или почти всѣ зерна простыя (съ кругловатымъ очертаніемъ): **картофель, маранта, куркума, Canna, Dioscorea, пшеница, каштанъ, бобовыя, бананъ.**

Большія зерна чечевицеобразныя, съ центральнымъ ядромъ, слоистость неясная или совсѣмъ отсутствуетъ, маленькія зерна шарообразныя или въ видѣ многоугольныхъ обломковъ: **пшеница.**

Большинство зеренъ почкообразныя или эллиптическія съ продольною трещиною, на краяхъ съ ясно выраженною слоистостью, безъ обломковъ: **бобовыя.**

a) Многія зерна болѣе 0,05 mm: **картофель, Canna.**

Большинство зеренъ яйце-, раковино- или клинообразныя, съ ясною слоистостью вокругъ ядра въ остромъ концѣ; нѣкоторыя зерна на видъ сложныя: **картофель.**

Многія зерна щитообразныя, болѣе 0,1 mm. Ядро въ широкомъ, часто рубчатомъ и заостренномъ концѣ, слоистость ясная, сложныя зерна отсутствуютъ: **Canna.**

b) Зерна только въ исключительныхъ случаяхъ, или вовсе не достигаютъ 0,05 mm: **маранта, куркума, Dioscorea, каштанъ, бананъ.**

-|- Зерна плоскія, при взглядѣ съ узкой стороны цилиндрическія съ ясною слоистостью: **куркума, Dioscorea, бананъ.**

Зерна на съуженныхъ концахъ непосредственно переходятъ въ короткое остріе, и въ виду того съ боку похожи на завязанный мѣшочекъ, ядро въ остріи: **куркума.**

Зерна похожи на предыдущія, но узкій конецъ постепенно переходитъ въ клинообразную форму, рядомъ съ таковыми встрѣчаются еще груше- или бутылеобразныя формы: **Dioscorea.**

Зерна преимущественно мѣшочкообразныя, безъ острія. Ядро въ широкомъ, рѣже въ узкомъ концѣ: **бананъ.**

++ Зерна груше- или яйцеобразныя, не плоскія: **маранта, каштанъ.**

Зерна яйцеобразныя, слои вокругъ центральнаго ядра, находящагося передъ тупымъ концомъ, ядро часто съ трещинами: **маранта.**

Зерна преимущественно грушеобразныя, нѣкоторыя сложныя. Ядро и слоистость неясны или отсутствуютъ: **каштанъ.**

B. Зерна преимущественно сложныя или, по крайней мѣрѣ со многими плоскостями: **рисъ, кукуруза, Manihot, батата, саго.**

a) Зерна со многими плоскостями: **рисъ, кукуруза.**

Кристаллообразные, острогранные, очень маленькіе обломки: **рисъ.**

Простыя, полигональныя, остроугольныя или округленныя, часто до 0,02 mm. величины, большія зерна, съ трещинами вмѣсто ядра: **кукуруза.**

b) Зерна, состоящія изъ двухъ до четырехъ, рѣдко болѣе, частей или просто изъ ихъ обломковъ. Простыя или на видъ простыя зерна въ меньшинствѣ: **саго, Manihot, батата.**

Къ большому, круглому главному зерну прицѣплены нѣсколько маленькихъ зеренъ съ гладкими плоскостями, или маленькія зерна отпали; слоистость ясна вокругъ эксцентричнаго ядра, часто съ трещинами: **саго.**

+ Отдѣльныя части сложнаго зерна почти одинаковой величины, чаще всего встрѣчаются двойныя зерна: **Manihot, батата.**

Многіе обломки имѣютъ форму литавры. Трещина центральная, слоистость не ясная, рѣдко болѣе 0,02 mm: **Manihot.**

Обломки имѣютъ форму сахарной головки, слоистость вокругъ эксцентричнаго зерна, до 0,05 mm. величины: **батата.**

3) Опредѣленіе содержанія воды. Крахмалъ, просушенный на воздухѣ, содержитъ 15 — 18% влаги (см. выше). Количество послѣдней опредѣляютъ, просушивая взвѣшенное количество крахмала въ сушильномъ аппаратѣ. Въ случаѣ, если требуется приблизительное опредѣленіе, то по Scheibler'y поступаютъ слѣдующимъ образомъ: 50 g. крахмала смѣшиваютъ съ 100 g. спирта 88—90%, удѣльный вѣсъ котораго извѣстенъ, взбалтываютъ нѣсколько разъ, отфильтровываютъ черезъ часъ и опредѣляютъ удѣльный вѣсъ фильтрата. По разницѣ между двумя удѣльными вѣсами минусъ 1 опредѣляется количество воды выше нормальнаго. При содержаніи 20% воды выше нормальнаго количества, получается указаннымъ способомъ на столько вѣрный результатъ, что онъ колеблется приблизительно около 0,3%. При содержаніи 20 — 25% выше нормальнаго, не принимается въ расчетъ указанный минусъ 1, при 26 — 30% минусъ 1 превращается въ плюсъ 1. Если напр., взбалтывали 50 g. крахмала съ 100 g. спирта, удѣльный вѣсъ котораго составляетъ 0,835 при 17,5° C., спиртъ отфильтровывали и опредѣлили при 17,5° C. его уд. вѣсъ въ 0,846, то крахмалъ содержитъ 0,846—0,835 = 11—1 = 10% воды выше нормальнаго количества, составляющаго 12 процентовъ.

Рис. 62. Фекулометръ Bloch'a.

Равнымъ же образомъ можно пользоваться для приблизительнаго опредѣленія воды фекулометромъ Bloch'a (рис. 62). Но послѣдній даетъ удовлетворительные результаты только при хорошемъ крахмалѣ, уже 2 — 3% посторонннихъ веществъ (клѣтковины, песка) измѣняютъ результатъ въ значительной степени, равно какъ и сушка крахмала при очень высокой температурѣ, броженіе и проч. Нижняя часть фекулометра до черточки занимаетъ объемъ 17,567 ccm. Въ аппаратъ помѣщаютъ 10 g. испытуемаго крахмала, наливаютъ достаточное количество воды, взбалтываютъ и оставляютъ на 1—2 часа, чтобы крахмалъ успѣлъ хорошенько осѣсть. Черточка, соотвѣтствующая уровню осѣвшаго крахмала, опредѣляетъ и количество сухаго крахмала въ испытанной пробѣ. Если уровень 10 g. крахмала находится у 87, то крахмалъ содержитъ 100 — 87 = 13% воды. (v. Höhnel).

4) Крахмалъ, растертый холодною водою, отфильтровываютъ и прибавляютъ къ фильтрату растворъ іода, фильтратъ долженъ принимать желтый цвѣтъ, а не синій; въ послѣднемъ случаѣ къ крахмалу прибавленъ клейстеръ (см. выше).

Примѣненіе. Пшеничный крахмалъ служитъ въ видѣ жидкаго клейстера (1 : 150 воды), какъ успокаивающее, обволакивающее средство, затѣмъ въ клистирахъ при кровавомъ поносѣ, для приготовленія ваннъ и для припарокъ. Кромѣ того, съ нимъ смѣшиваютъ сильнодѣйствующія или нерастворимыя средства (напр. іодоформъ), его употребляютъ для обсыпки пилюль, вмѣстѣ съ сахаромъ и камедью для обсахариванія пилюль, какъ присыпку на ссадины, влажные лишаи и проч.

Крахмалъ образуетъ важную составную часть многихъ спеціальныхъ питательныхъ средствъ и употребляется для приготовленія различныхъ печеній.

Въ техникѣ пшеничнымъ крахмаломъ пользуются для приготовленія аппретурныхъ массъ, онъ здѣсь цѣнится одинаково съ рисовымъ крахмаломъ и ставится выше кукурузнаго и самаго дешеваго изъ всѣхъ картофельнаго крахмала.

*69. Antidotum Arsenici.

Hydras ferrico-magnesicus. Mixtura Hydratis ferrici et magnesici. Противоядіе отъ мышьяка. Arsenikantidot. Antidote d'Arsenic. Antidote (antipoison) for Arsenic.

Rp. Ferri sulfurici oxydati soluti pd. sp. 1,428
partes centum 100
Aquae destillatae frigidae partes trecentas.... 300
Magnesiae ustae partes viginti. 20
Aquae destillatae frigidae partes trecentas.... 300

Растворъ сѣрножелѣзной соли (уд. вѣса 1,428) разбавляется 300 ч. холодной воды, а жженая магнезія растирается въ ступкѣ съ 300 ч. холодной воды. Затѣмъ къ раствору сѣрножелѣзной соли мало-по-малу прибавляютъ смѣсь магнезіи съ водою и жидкость сильно взбалтываютъ, избѣгая при этомъ всякаго разгоряченія.

Противоядіе отъ мышьяка имѣетъ мутный видъ, бурый цвѣтъ и горько-соленый вкусъ.

Передъ самымъ употребленіемъ этого противоядія, оно сильно взбалтывается.

Приготовляется ex tempore.

Примѣчаніе 1. Такъ какъ противоядіе отъ мышьяка должно быть отпускаемо съ возможною скоростью, то по этому во всякой аптекѣ и во всякое время должны быть приготовлены оба вещества, входящія въ составъ этого противоядія, именно: въ одной стклянкѣ 300 g. раствора сѣрножелѣзной соли, Ferrum sulfuricum oxydatum solutum уд. вѣса 1,423, а въ другой 60 g. жженой магнезіи, Magnesia usta.

Примѣчаніе 2. Если при отравленіи мышьякомъ прописывается Magnesium hydrooxydatum in aqua, то отпускается свѣжеприготовленная смѣсь изъ:

Magnesii oxydati grammata 75,
Aquae dectillatae tepidae grammata 500.
Оба вещества взбалтываются въ стклянкѣ.

Исторія. Уже 250 лѣтъ тому назадъ пользовались какъ противоядіемъ при отравленіяхъ мышьякомъ желѣзными чернилами. За Bunsen'омъ и Berthold'омъ имѣется заслуга, что они 60 лѣтъ тому назадъ нашли противоядіе отъ мышьяка въ свѣжеосажденной (аморфной) гидрокиси желѣза. Но такъ какъ въ то время еще не знали аморфную гидрокись желѣза, то держали въ аптекахъ, какъ противоядіе, свѣжеосажденную окись, распущенную въ водѣ. Послѣ того какъ убѣдились, что свѣжеосажденная гидрокись желѣза очень легко переходитъ въ кристаллическое состояніе, и въ такомъ видѣ теряетъ способность, соединяться съ мышьяковистою кислотою, разные фармакопеи стали предписывать употребленіе, приготовляемой при надобности, свѣжей смѣси изъ сѣрножелѣзной соли и жженой магнезіи.

Теоретическія данныя. H. Hager изучалъ (въ 1863 г.) различныя явленія, имѣющія мѣсто при соединеніи окиси желѣза съ водою и нашелъ, что слѣдуетъ предполагать существованіе 3 различныхъ водныхъ окисей или гидрокисей желѣза, которыя, смѣшанныя между собою въ различныхъ пропорціяхъ, даютъ цѣлый рядъ гидратовъ съ очень различными свойствами.

a) Бурая или аморфная гидрокись (полная гидрокись) = $Fe_2(OH)_6$. Она получается при осажденіи холоднаго раствора желѣзной соли ѣдкимъ амміакомъ или другими основаніями, какъ кали, натромъ, магнезіею. Въ присутствіи воды или при слабомъ нагрѣваніи она переходитъ со временемъ въ слѣдующій гидратъ.

b) Бурокрасная или метаморфная гидрокись ($^2/_3$ гидрокись) = $Fe_2O(OH)_4$. Получается при осажденіи теплаго раствора желѣзной соли амміакомъ или другими основаніями или нагрѣваніемъ аморфной окиси или, наконецъ, при дѣйствіи холода на послѣднюю. Ferrum hydricum fuscum старыхъ фармакопей состояло преимущественно изъ этой метаморфной гидрокиси желѣза. Она образуетъ на видъ аморфныя массы, но она свѣтлѣе, чѣмъ аморфная окись.

c) Красная или кристаллическая гидрокись $Fe_2O_2(OH)_2$. Образуется при кипяченіи или при нагрѣваніи до 120° C. предыдущихъ окисей, или даже при продолжительномъ сохраненіи ихъ на воздухѣ. Образуетъ мелкіе кристаллики.

Превращеніе одной гидрокиси въ другую происходитъ посредствомъ выдѣленія воды, такъ какъ

$$Fe_2(OH)_6 \text{ минусъ } H_2O = Fe_2O(OH)_4$$
$$Fe_2(OH)_6 - 2H_2O = Fe_2O_2(OH)_2$$
$$Fe_2O(OH)_4 - H_2O = Fe_2O_2(OH)_2$$
$$Fe_2(OH)_6 - 3H_2O = Fe_2O_3 \text{ (ангидридъ).}$$

Между тѣмъ какъ аморфная гидрокись желѣза легко растворяется въ растворѣ желѣзной соли, метафорная окись въ немъ растворяется очень трудно, а кристаллическая — совсѣмъ или почти совсѣмъ не растворяется.

Бурая или аморфная гидрокись желѣза представляетъ ту форму, которая легко соединяется съ кислотами, слѣдовательно и съ мышьяковистою кислотою, образуя съ нею нерастворимую основную соль. Бурокрасная или метаморфная гидрокись не соединяется болѣе съ мышьяковистою кислотою, и какъ противоядіе, разумѣется, уже не имѣетъ значенія. Чтобы въ микстурѣ получить одну аморфную гидрокись желѣза, слѣдуетъ не только избѣгать всякаго нагрѣванія, но даже по возможности препятствовать повышенію температуры, появляющагося вслѣдствіе химической реакціи при смѣшеніи сѣрножелѣзной соли съ магнезіею. Послѣднее достигается тѣмъ, что къ разбавленному водою раствору сѣрножелѣзной соли прибавляютъ магнезіальное молоко мало-по-малу, при постоянномъ взбалтываніи. Въ теплое время года растворъ сѣрножелѣзной соли ставятъ даже въ холодную воду. Химическій процессъ выражается въ слѣдующей формулѣ:

$$\underset{\text{сѣрножелѣзная соль}}{Fe_2(SO_4)_3} + \underset{\text{магнезія}}{3MgO} + 3H_2O = \underset{\text{гидрокись желѣза}}{Fe_2(OH)_6} + \underset{\text{сѣрномагніевая соль.}}{3MgSO_4}$$

Въ предписаніи фармакопеи магнезія находится въ значительномъ избыткѣ, такъ какъ достаточно 11 частей магнезіи для разложенія 100 частей раствора сѣрножелѣзной соли. Но и магнезія сама по себѣ дѣйствуетъ какъ противоядіе отъ мышьяка и этимъ избыткомъ только усиливаетъ дѣйствіе гидрокиси желѣза. Какъ видно изъ примѣчанія 2, то магнезія можетъ быть прописана для той же цѣли даже въ чистомъ видѣ.

Примѣненіе. Свѣжеприготовленное противоядіе даютъ, предварительно взбалтывая, въ началѣ черезъ каждыя 15 минутъ, затѣмъ черезъ каждые $^1/_2$, 1 или 2 часа по 1 — 2 столовыя ложки.

---

*70. Antidotum Duflos.

Magnesia cum Ferro sulfurato in Aqua. Oxysulfuretum Ferri cum Magnesia. Противоядіе Дюфлоса. Сѣрнистое желѣзо съ магнезіею и водою.

Rp. Ammonii caustici soluti partes sex..... 6
Gasis hydrosulfurati sufficientem qnantitatem,
Ammonii caustici soluti partes quatuor..... 4
Aquae destillatae sufficientem quantitatem,
Ferri sulfurici oxydulati puri partes octo..... 8
Aquae destillatae partes quadraginta..... 40
Magnesii oxydati partes duas..... 2
Aquae destillatae partes quatuor..... 4

6 ч. ѣдкаго амміака насыщаются промытымъ сѣроводороднымъ газомъ, затѣмъ прибавляются еще 4 ч. ѣдкаго амміака и смѣсь разбавляется 60 ч. воды. Въ эту жидкость вливаютъ растворъ 8 ч. чистаго желѣзнаго купороса въ 40 ч. воды, при чемъ образуется черное сѣрнистое желѣзо, Ferrum sulfuratum hydratum, которое тщательно промывается предварительно вскипяченною водою и сохраняется въ такомъ видѣ въ совершенно наполненныхъ водою и хорошо закупоренныхъ стклянкахъ, въ прохладномъ мѣстѣ.

При самомъ отпускѣ противоядія Дюфлоса (при отравленіи металлическими ядами и, въ особенности, ціанистою ртутью), къ вышеописанному сѣрнистому желѣзу примѣшиваются двѣ части жженой магнезіи, Magnesiae ustae, растертой съ 4 ч. воды и все сильно взбалтывается.

Преимущественно во Франціи употребляютъ вмѣсто гидрокиси желѣза (см. ст. № 69.) свѣжеприготовленное сѣрнистое желѣзо при отравленіяхъ мышьяковистою кислотою, сулемою, красною окисью ртути, свинцовыми, мѣдными и другими металлическими солями. Какъ противоядіе отъ мышьяковистой кислоты, оно не имѣетъ никакихъ пре-

имуществъ, и отъ остальныхъ ядовъ его съ успѣхомъ замѣняютъ яичнымъ бѣлкомъ и проч. средствами. Сверхъ того при опытахъ надъ животными оно даетъ не столь хорошіе результаты, какъ гидрокись желѣза. Въ смѣси съ магнезіею препаратъ примѣняютъ при отравленіяхъ ціанистыми металлами.

Противоядія. Antidota.

Въ руководствахъ и наставленіяхъ существуютъ такъ наз. таблицы противоядій, т. е. перечисленіе всѣхъ болѣе часто встрѣчающихся ядовъ въ алфавитномъ порядкѣ, съ соотвѣтствующими каждому яду противоядіями. Подобныя таблицы имѣютъ главной задачей, при надобности, въ отсутствіи врача служить фармацевту руководствомъ для оказанія первой помощи при отравленіяхъ. Такъ какъ подобныя таблицы не всегда отличаются необходимою въ такихъ случаяхъ точностью, иногда содержатъ даже вредныя указанія (напр.: жирныя масла при отравленіяхъ фосфоромъ и шпанскими мушками, хлоралгидратъ при опіи), то считаемъ нелишнимъ помѣстить здѣсь таблицу изъ извѣстнаго руководства Th. Husemann'a, Arzneimittellehre, вполнѣ соотвѣтствующую современному ученію о противоядіяхъ, предпосылая ей нѣкоторыя общія замѣчанія въ видѣ теоретическаго объясненія.

Противоядіями или Antidota (отъ ἀντί и δίδωμι давать) въ прямомъ смыслѣ слова называются такія вещества, которыя въ соприкосновеніи съ ядами превращаютъ послѣдніе въ соединенія, не вредныя для организма (Antidota chemica). Такія соединенія, въ большинствѣ случаевъ не растворяются или, по крайней мѣрѣ, трудно растворяются въ водѣ и въ сокахъ, находящихся въ желудочномъ и кишечномъ каналахъ и вслѣдствіе этого лишаются способности всасываться и произвести вредное дѣйствіе. Такъ напр., образуется при смѣшеніи щавелевой кислоты съ углекальціевою или другою растворимою кальціевою солью щавелевокальціевая соль, совершенно нерастворимая въ водѣ. При смѣшеніи сѣрной кислоты съ кальціевыми солями образуется сѣрнокальціевая соль, которая, хотя немного и растворяется въ водѣ, но на организмъ не производитъ вреднаго дѣйствія. Въ другомъ случаѣ хотя и получается легко растворимое соединеніе, но оно лишено токсическихъ свойствъ, даже при всасываніи въ значительномъ количествѣ. При смѣшеніи сѣрной кислоты съ магнезіею, углемагніевою или угленатріевою солями, получатюся сѣрномагніевая или натріевая соли, обѣ легко растворимыя въ водѣ и не лишенныя дѣйствія на животный организмъ; но послѣднее очень незначительно, такъ какъ оба соединенія, извѣстныя подъ названіемъ англійской и глауберовой солей, вызываютъ лишь извѣстныя жидкія испражненія. Такого рода противоядія, слѣдовательно, не менѣе важны, чѣмъ тѣ, которыя образуютъ съ ядами нерастворимыя или труднорастворимыя и въ то же время безвредныя соединенія. Менѣе полезными, но въ нѣкоторыхъ случаяхъ необходимыми оказываются такія химическія противоядія, которыя образуютъ трудно растворимое и, вслѣдствіе того, менѣе активное, но все таки ядовитое, какъ всасывающееся при продолжительномъ пребываніи въ желудкѣ, соединеніе. При отравленіяхъ щавелевою кислотою магнезія не годится какъ противоядіе, если она не будетъ дана въ очень большихъ дозахъ, потому что образующаяся соль воспринимается кровью и можетъ вызывать отдаленныя симптомы отравленія. Яичный бѣлокъ, хотя и образуетъ съ хлорною ртутью соединеніе, лишенное интенсивнаго, прижигающаго дѣйствія на желудочныя ткани, но альбуминортутная соль легко растворяется въ минеральныхъ и органическихъ

кислотахъ, даже въ молочной кислотѣ, еще легче въ хлористыхъ соединеніяхъ щелочныхъ металловъ (поваренной соли), попадаетъ въ такомъ состояніи въ кровь и можетъ вызывать явленіе меркуріализма, въ видѣ отдаленнаго дѣйствія.

Само собою разумѣется, что нельзя употреблять веществъ, какъ противоядія, которыя сами ядовиты, хотя и образуютъ съ ядомъ нерастворимыя соединенія, исключая при этомъ такіе случаи, гдѣ ихъ вредное дѣйствіе парализуется даннымъ способомъ примѣненія. Было бы прямо безсмысленно, нейтрализовать въ желудкѣ крѣпкую сѣрную кислоту крѣпкимъ щелокомъ, между тѣмъ какъ послѣдній въ разведенномъ видѣ можетъ служить отличнымъ противоядіемъ. Азотносеребряная соль не можетъ служить противоядіемъ отъ синильной кислоты, хотя обѣ образуютъ трудно-растворимое піанистое серебро, также и хлористая платина—отъ каліевыхъ солей, не смотря на то, что послѣднія ею осаждаются.

Если противоядіе съ ядомъ не образуетъ безвреднаго соединенія, но даетъ только менѣе ядовитый продуктъ, то понятно, что продуктъ дѣйствія противоядія нельзя оставить въ желудкѣ, такъ какъ въ такомъ случаѣ больной можетъ погибнуть, не смотря на принятое имъ во время противоядіе. Здѣсь является необходимымъ, соединить съ химическимъ противоядіемъ механическое удаленіе вреднаго вещества, которое, впрочемъ, всегда и примѣняется ранѣе принятія противоядія и избѣгается только въ такихъ случаяхъ отравленія, гдѣ принятый ядъ дѣйствуетъ какъ сильное прижигающее и при механическомъ удаленіи его можно опасаться разрушенія желудочныхъ стѣнокъ или, по крайней мѣрѣ, еще болѣе сильнаго поврежденія послѣднихъ. Послѣдовательное механическое удаленіе будетъ умѣстно и въ такихъ случаяхъ, гдѣ образованный противоядіемъ продуктъ представляется какъ тяжелая, нерастворимая масса, плотно пристающая къ стѣнкамъ желудка, напр., образовавшіяся послѣ употребленія сѣрнонатріевой соли, какъ противоядія при отравленіяхъ свинцовыми или баритовыми солями, сѣрнокислыя соли послѣднихъ.

Механическое удаленіе ядовъ изъ желудка производится или желудочнымъ зондомъ (желудочнымъ насосомъ) или посредствомъ рвотныхъ. Желудочный зондъ оказывается очень полезнымъ при жидкихъ и легко растворимыхъ ядахъ; при его помощи также можно удалить порошки и порошкованныя части растеній, но не объемистые яды (грибы, корни, ягоды). Изъ рвотныхъ слѣдуетъ дать предпочтеніе апоморфину, тамъ, гдѣ онъ имѣется подъ рукою. Такъ какъ его можно принимать только подкожно, то онъ оказывается очень пригоднымъ въ такихъ случаяхъ, гдѣ вслѣдствіе появившихся судорогъ въ челюстяхъ или прекратившейся способности глотать дѣлается невозможнымъ введеніе другихъ рвотныхъ. Если рвотнаго не имѣется, то слѣдуетъ пользоваться другими средствами. Щекотаніе глотки или мягкаго нёба пальцемъ или обмоченнымъ въ масло перомъ, легкое втираніе или сильное пожиманіе живота часто ведутъ къ желаемой цѣли; также растираніе желудка принятіемъ большаго количества теплой воды, разбавленнаго водою яичнаго бѣлка или настойки ромашки. Нѣкоторыя домашнія средства оказываются еще болѣе полезными, такъ употребляемый въ Англіи порошокъ горчицы (Farina Sinapis), затѣмъ поваренная соль, деревянное масло, рапсовое масло или распущенное въ теплой водѣ коровье масло.

Благопріятное дѣйствіе химическихъ противоядій основывается, разумѣется, на томъ, что они имѣютъ возможность, придти въ непосредственное соприкосновеніе съ ядомъ. Послѣднее достигается легче всего на мѣстѣ дѣйствія яда, и время примѣненія противоядія простирается, естественно, только на тотъ періодъ, въ которомъ ядъ, какъ говорятъ, еще находится на первомъ пути. Долго ли это продолжается, трудно опредѣлить съ достовѣрностью, но нельзя считать слиш-

комъ рано окончившимся дѣйствіе яда и, какъ рвотныя, такъ и химическія противоядія даются еще нѣсколько часовъ послѣ принятія яда. Особенно въ нижней части желудка и въ кишкахъ частицы яда могутъ держаться очень долго. Все это говоритъ также въ пользу принятія слабительныхъ послѣ примѣненія противоядія, чтобы послѣднее отправить скорѣе въ кишку и затѣмъ для удаленія яда изъ внутренностей. Противоядія обыкновенно даютъ въ возможно бо́льшихъ дозахъ, на сколько ихъ переноситъ желудокъ безъ вредныхъ послѣдствій, такъ какъ нерѣдко встрѣчается, что вслѣдствіе рвоты часть противоядія удаляется изъ желудка и этимъ лишается возможности дѣйствовать. Только въ нѣкоторыхъ случаяхъ, напр., при употребленіи таннина, какъ противоядія отъ алкалоидовъ, излишекъ избѣгается, потому что образующееся соединеніе въ избыткѣ осадителя снова растворяется.

Равнымъ же образомъ могутъ быть подвергнуты дѣйствію химическихъ средствъ, вводимыхъ въ организмъ снаружи, яды, перешедшіе уже въ кровь и даже тѣлѣ, которые успѣли отложиться въ отдѣльныхъ органахъ. Здѣсь не имѣется въ виду образованія нерастворимыхъ соединеній, а легко растворимыхъ, и въ виду того, легко всасываемыхъ продуктовъ, удаленіе которыхъ предполагается вмѣстѣ съ выдѣленіями организма. Подобныя вещества, какъ іодистый калій, бромистый калій и др. медикаменты, употребляемые при хроническихъ отравленіяхъ, обыкновенно не причисляются къ противоядіямъ, а называются химическими растворителями, или, такъ какъ при ихъ помощи предполагается удаленіе (элиминація) ядовъ изъ организма — элиминаторными противоядіями. Къ послѣдняго рода противоядіямъ принадлежитъ также и кислородъ, который вдыхаютъ при отравленіяхъ извѣстными газами, съ цѣлью разрушить соединенія, образуемыя этими газами съ гемоглобиномъ, затѣмъ щелочи, которыя примѣняются при отравленіяхъ кислотами, чтобы препятствовать уничтоженію щелочи въ крови и, наконецъ, сѣрнощелочныя соли, ограничивающія удаленіе сѣрной кислоты при отравленіяхъ карболовою кислотою.

Что примѣненіемъ противоядія не исчерпывается дѣятельность врача, не требуетъ доказательства. Послѣ удаленія яда изъ первыхъ мѣстъ его дѣйствія остается еще уничтожить произведенныя имъ разрушенія, которыя, въ виду ихъ слишкомъ большой разновидности, могутъ потребовать самыхъ различныхъ медикаментовъ. Подобныя вещества, не дѣйствующія непосредственно на ядъ, а только на послѣдствія отравленія, называются динамическими противоядіями. Чаще всего находятъ примѣненіе возбуждающія средства (эѳиръ, камфора, вино) для предотвращенія явленій коллапса. Во многихъ случаяхъ отравленія врачу приходится прибѣгать къ трансфузіи и къ искусственному дыханію.

Въ прошедшія времена часто старались найти универсальное противоядіе, Alexipharmacon или Antidotum universale, что, разумѣется, при столь большой разновидности ядовъ, должно было оставаться безъ результатовъ. За то нѣкоторыя вещества пользуются, какъ противоядія, болѣе обширнымъ примѣненіемъ, такъ какъ они образуютъ съ большимъ числомъ ядовъ безвредныя, или, по крайней мѣрѣ, менѣе вредныя соединенія. Къ нимъ принадлежатъ примѣняемый при большинствѣ минеральныхъ ядовъ яичный бѣлокъ, затѣмъ таннинъ, образующій болѣе или менѣе растворимыя соединенія съ большинствомъ алкалоидовъ и разныхъ другихъ растительныхъ веществъ токсическаго свойства. Это обстоятельство доставляетъ намъ ту выгоду, что при отравленіяхъ, гдѣ ядъ неизвѣстенъ, а извѣстно только происхожденіе его изъ минеральнаго или растительнаго царства, мы можемъ примѣ-

нить то или другое изъ двухъ средствъ, тѣмъ болѣе, что оба противоядія при большинствѣ ядовъ оказываются наилучшими.

Въ тѣхъ случаяхъ, гдѣ извѣстенъ ядъ, служившій для отравленія, часто можно будетъ пользоваться лучшими противоядіями, чѣмъ бѣлокъ и таннинъ, потому что при цѣломъ рядѣ относительно часто встрѣчающихся отравленій оба послѣднія оказываются безъ дѣйствія; такъ напр. бѣлокъ при отравленіяхъ фосфоромъ, мышьяковистою кислотою, рвотнымъ камнемъ, солями и сѣрнистыми соединеніями щелочныхъ металловъ, квасцами и хлористымъ оловомъ; таннинъ — при отравленіи пикротоксиномъ, множествомъ ядовитыхъ растеній остраго свойства, смолами и эѳирными маслами.

Медикаменты, употребляемые съ тою же цѣлью рядомъ съ бѣлкомъ и таннином, также могутъ служить одновременно какъ противоядія отъ различныхъ ядовъ; такъ напр.: разведенныя органическія кислоты (уксусъ, лимонный сокъ) отъ всѣхъ ѣдкихъ и углекислыхъ щелочей; углекислыя и двууглекислыя соли щелочныхъ металловъ отъ минеральныхъ кислотъ; большинство органическихъ кислотъ (за исключеніемъ щавелевой кислоты), большинство солей металловъ, растворъ іода въ растворѣ іодистаго калія (іодистый іодкалій) отъ большинства алкалоидовъ. Другія противоядія дѣйствуютъ только на нѣкоторые яды, или даже только на одно токсическое вещество, такъ напр.: поваренная соль на серебряныя соли, сахарная известь на щавелевую и карболовую кислоты, сѣрнонатріевая и магніевая соли на свинецъ и соединенія барія, скипидаръ на фосфоръ, крахмалъ на іодъ и т. д. Въ нижеслѣдующей таблицѣ приведены важнѣйшіе яды, для которыхъ извѣстны химическія противоядія; послѣднія расположены такъ, что тамъ, гдѣ указано нѣсколько веществъ, служащихъ противоядіями, важнѣйшія изъ нихъ помѣщены первыми.

Acidum aceticum. Magnesia usta въ водѣ; мѣлъ въ водѣ; мыльная вода; молоко и слизистые напитки.

Acidum arsenicosum: Antidotum Arsenici; Magnesia usta in Aqua; Ferrum oxydat. saccharat; Ferrum oxydat. dialysat; Antidotum Duflos; животный уголь; менѣе полезны мыльная вода, сѣроводородная или известковая вода. Затѣмъ слизистые напитки или молоко.

Acidum arsenicicum: Antidotum Arsenici; Antidotum Duflos.

Acidum carbolicum: Calcaria saccharata; Calcar. carbonic praecipit.; глауберова или англійская соли; яичный бѣлокъ; слизистые напитки, молоко.

Acidum carbonicum (задушеніе отъ колодезныхъ и подвальныхъ газовъ): удаленіе изъ вредной атмосферы; искусственное дыханіе; вдыханіе кислорода; раздражающія кожу средства; холодныя обливанія.

Acidum chromicum: яичный бѣлокъ; магнезія въ большомъ избыткѣ; при коллапсѣ эѳиръ подкожно и спиртные напитки.

Acidum citricum: какъ у Acidum aceticum.

Acidum hydrochloratum: Magnesia usta; Natrium carbonic.; Calcium carbonicum (мѣлъ, яичная скорлупа); мыльная вода; яичный бѣлокъ; молоко; при коллапсѣ эѳиръ и спиртные напитки.

Acidum hydrocyanicum: Antidotum Arsenici; Ferrum sulfuratum c. Magnesia; холодныя обливанія; атропинъ; искусственное дыханіе.

Acidum nitricum: какъ у Acidum hydrochloratum.

Acidum nitroso-nitricum: какъ у Acidum hydrochloratum.

Acidum oxalicum: сахарная известь, мѣлъ; магнезія въ большомъ избыткѣ; при коллапсѣ эѳиръ и спиртные напитки.

Acidum picronitricum: яичный бѣлокъ; желудочный насосъ; большія количества воды.

Acidum sulfuricum: какъ у Acidum hydrochloratum.

Acidum tartaricum: какъ у Acidum aceticum.

Aconitinum: желудочный насосъ; рвотныя, дубильныя вещества; іодистый іодкалій; животный уголь; искусственное дыханіе.

Aconitum: какъ у Aconitinum.

Aether: при внутреннемъ отравленіи желудочный насосъ; при асфиксіи искусственное дыханіе.

Alcalia caustica: какъ у Ammonium causticum.

Alumen: яичный бѣлокъ; молоко; растворъ клея; Magnesia usta; Ammonium carbonicum въ слабомъ растворѣ.

Amanita muscaria: рвотное, если не произошла рвота самостоятельно; желудочный насосъ; таннинъ; іодистый калій съ іодомъ; опій; эѳиръ; спиртные напитки.

Ammonium causticum: уксусъ; слабый растворъ винной или лимонной или сѣрной кислоты; жиры и жирныя масла; слизистые напитки; при отравленіи вслѣдствіе ингаляціи вдыханіе водяныхъ паровъ или просто воды посредствомъ пульверизатора.

Amygdalae amarae: какъ у Acid. hydrocyan.

Amylium nitrosum (Amylnitrit.): рвотное, желудочный насосъ; искусственное дыханіе.

Анилиновыя краски: желудочный насосъ; рвотное; бѣлокъ; Antidotum Arsenici или Magnesia usta in Aqua при содержаніи мышьяка въ краскахъ.

Antimonium chloratum: бѣлокъ, магнезія, углекислыя щелочи; слизистые напитки; при коллапсѣ эѳиръ и спиртные напитки.

Aqua Amygdalarum amar.: какъ у Acid. hydrocyan.

Argentum nitricum: хлористый натрій; бѣлокъ; молоко.

Arsenicum: см. Acidum arsenicosum.

Atropinum et ejus salia: желудочный насосъ; рвотное; таннинъ; іодистый іодкалій; животный уголь; препараты опія.

Aurum chloratum: бѣлокъ, магнезія.

Barium chloratum: англійская соль; глауберовая соль; при коллапсѣ эѳиръ и спиртные напитки.

Baryta caustica: сильно разбавленная сѣрная кислота.

Belladonna: см. Atropinum.

Bromum: жидкій крахмальный клейстеръ; мучная каша; бѣлокъ; магнезія; при отравленіи бромными парами вдыханіе водяныхъ паровъ или воды посредствомъ пульверизатора.

Cadmium sulfuricum: бѣлокъ; молоко; Magnesia usta; сода; животный уголь; слизистые напитки.

Calcium hypochlorosum (Calcaria chlorata): Natrium hyposulfurosum; Magnesium hyposulfurosum; бѣлокъ; магнезія; слизистые напитки.

Cannabis Indica: рвотное.

Cantharides: рвотное, слизистые напитки. (Масла, молоко, эмульсіи не допускаются).

Chininum et alia corticis Chinae alcaloidea: рвотное; желудочный насосъ; іодистый іодкалій; таннинъ; эѳиръ; вино.

Chloroformium: при внутреннемъ отравленіи: желудочный насосъ; раздражающія кожу средства; искусственное дыханіе; при асфиксіи посредствомъ ингаляціи: вытаскиваніе языка; вдыханіе амміака или амилнитрита; искусственное дыханіе; при надобности трахеотомія и трансфузія.

Chlorum: ингаляція водяныхъ или спиртныхъ паровъ или воды или спирта посредствомъ пульверизатора; при внутреннемъ отравленіи (черезъ Aqua Chlori) какъ у Calcium hypochlorosum.

Cicuta virosa: желудочный насосъ; рвотное; хлоралгидратъ; опій.

Cocculi levantici: желудочный насосъ; рвотное; хлоралгидратъ.

Codeïnum: рвотное, желудочный насосъ; дубильная кислота; іодистый іодкалій; хлоралгидратъ; искусственное дыханіе.

Coffeinum: желудочный насосъ; рвотное; іодистый іодкалій; искусственное дыханіе.

Colchicinum: желудочный насосъ; рвотное; таннинъ; опій.

Colocynthis: рвотное; желудочный насосъ; слизистые напитки; опій; при коллапсѣ эѳиръ и вино.

Coniinum: желудочный насосъ; рвотное; таннинъ; искусственное дыханіе.

Cuprum aceticum et alia Cupri salia: желтая кровяная соль; Antidotum Duflos; Magnesia usta; бѣлокъ; животный уголь; Limatura Ferri.

Cuprum arsenicosum (швейнфуртская зелень): Antidotum Arsenici; при коллапсѣ эѳиръ подкожно и спиртные напитки.

Curare: искусственное дыханіе; разрушеніе яда на мѣстѣ дѣйствія посредствомъ прижиганія и вырѣзыванія.

$$+ CH_3 - CO - \boxed{\begin{matrix} CH_2 \\ OH \end{matrix}}\boxed{\begin{matrix} H \\ \end{matrix}} COO\,C_2H_5 = H_2O + CH_3 - CO - CH_2\,COO\,C_2H_5$$

ацетоуксусный эөиръ.

Фенилгидразинъ получается тѣмъ, что приготовляютъ діазобензолъ дѣйствіемъ азотистой кислоты на анилинъ

$$\text{анилинъ } C_6H_5N\boxed{\begin{matrix} H_2 \\ O \end{matrix}} + \underset{\text{азотистая кислота}}{\boxed{N}OH} = H_2O + \underset{\text{діазобензолъ}}{C_6H_5N = N \,.\, OH}$$

который превращается въ фенилгидразинъ посредствомъ возстановленія водородомъ въ моментъ выдѣленія.

$$\underset{\text{діазобензолъ}}{C_6H_5 - \begin{matrix} N \\ H \end{matrix} = \begin{matrix} N - \\ H_2 \end{matrix}\boxed{\begin{matrix} OH \\ H \end{matrix}}} = H_2O + \underset{\text{фенилгидразинъ.}}{C_6H_5 - NH - NH_2}$$

Приготовленіе антипирина. (Герм. прив. 26429). 100 *g.* фенилгидразина прибавляютъ къ 125 *g.* ацетоуксуснаго эөира. Образовавшаяся при смѣшеніи вода сливается и маслообразный продуктъ сгущенія нагрѣвается около 2 часовъ въ водяной банѣ, пока проба не будетъ застывать при охлажденіи или обливаніи эөиромъ. Еще теплая, жидкая масса вливается въ небольшое количество эөира, выдѣлившаяся, бѣлая кристаллическая масса промывается эөиромъ и просушивается при 100°. Полученный такимъ образомъ продуктъ почти нерастворимъ въ холодной водѣ, эөирѣ и лигроинѣ (см. Benzinum Petrolei), легче растворимъ въ горячей водѣ, очень легко—въ спиртѣ. Изъ воды онъ кристаллизуется въ крупныхъ призмахъ, которыя плавятся при 127°.

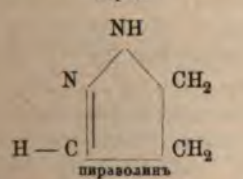
Чтобы изъ описаннаго препарата приготовить антипиринъ, его нагрѣваютъ нѣкоторое время до 100° С, съ равными вѣсовыми количествами іодистаго метила и метиловаго спирта въ запаянной трубкѣ. Масса, окрашенная въ черный цвѣтъ выдѣлившимся іодомъ, обезцвѣчивается кипяченіемъ съ сѣрнистою кислотою, спиртъ отгоняется и изъ остатка выдѣляется антипиринъ въ видѣ тяжелаго масла, посредствомъ раствора ѣдкаго натра. Взбалтываніемъ съ достаточнымъ количествомъ эөира, въ которомъ онъ довольно трудно растворяется, и выпариваніемъ эөирнаго раствора получается антипиринъ въ безцвѣтныхъ блестящихъ пластинкахъ, плавящихся при 113° С.

Прежде, чѣмъ приступить къ обсужденію предложеннаго К н о р р'омъ объясненія хода реакціи, является необходимымъ ознакомленіе съ тѣми веществами, изъ которыхъ образуется антипиринъ.

Основнымъ веществомъ слѣдуетъ считать п и р а з о л ъ $C_3H_4N_2$, который можно принять за производное пирола. При возстановленіи пиразолъ превращается въ п и р а з о л и н ъ $C_3H_6N_2$, поглощая 2 атома водорода. Если въ этомъ послѣднемъ представляютъ себѣ одну группу $= CH_2$ замѣщенною группою CO, то получается п и р а з о л о н ъ $C_3H_4N_2O$.

пиролъ

пиразолъ.



пиразолинъ

пиразолонъ.

При смѣшеніи фенилгидразина съ ацетоуксуснымъ эөиромъ образуется, при отщепленіи воды, вначалѣ маслообразный продуктъ, по всей вѣроятности ф е н и л г и д р а з и н а ц е т о у к с у с н ы й э ө и р ъ,

$$\underset{\text{фенилгидразинъ}}{C_6H_5NH - N}\boxed{\begin{matrix} H_2 \\ O \end{matrix}} + \underset{\text{ацетоуксусный эөиръ}}{C{<}\begin{matrix} CH_3 \\ CH_2 - COOC_2H_5 \end{matrix}}$$

Santoninum: рвотное; желудочный насосъ; хлоралгидратъ.
Secale cornutum: рвотныя и слабительныя; амилнитритъ; при судорогахъ хлоралгидратъ.
Змѣиный ядъ: см. Venenum viperinum.
Stannum chloratum: бѣлокъ; молоко; Magnesia usta.
Stibio-Kalium tartaricum: см. Tartarus emeticus.
Stramonium: какъ атропинъ.
Strychninum: желудочный насосъ; рвотныя; таннинъ; іодистый іодкалій; іодная настойка; бромистый бромкалій; хлоралгидратъ; паральдегидъ; ингаляціи хлороформа; Curare въ связи съ искусственнымъ дыханіемъ.
Свѣтильный газъ: см. Oxydum Carbonei.
Табакъ: см. Nicotianum.
Tartarus emeticus: дубильная кислота; отвары дубовой или хинной корки; при коллапсѣ эѳиръ и спиртные напитки.
Угаръ: см. Oxydum Carbonei.
Venenum viperinum: выжиганіе раны раскаленнымъ желѣзомъ или прижиганіе Stibium chloratum, Kali causticum или Zincum chloratum; Kalium hypermanganicum внутрь и наружно; хлорная вода или растворы хлорноватистощелочныхъ солей внутрь или наружно; ѣдкій амміакъ внутрь или наружно или впрыскивается въ жилы.
Veratrinum: іодистый іодкалій; опій; эѳиръ; вино; Liquor Ammonii anisatus.
Zincum chloratum et alia Zinci salia: дубильная кислота и отвары дубильныхъ средствъ; Natrium carbonicum; Natrium bicarbonicum; бѣлокъ; молоко; при коллапсѣ эѳиръ подкожно.

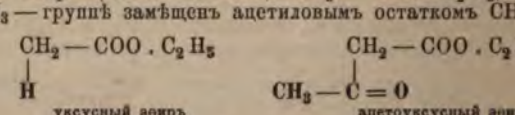
71. Antipyrinum.

Oxydimethylchinizinum. Антипиринъ. Фенилдиметилпиразолонъ. Оксидиметилхинизинъ. Antipyrin [1]).

Исторія. Антипиринъ былъ приготовленъ въ 1884 г. Ludwig Knorr'омъ, послѣ чего Filehne его ввелъ въ медицинское употребленіе. Сначала Knorr его принялъ за гипотетическое основаніе „хинизинъ“ и назвалъ по этому оксидиметилхинизиномъ. Впослѣдствіи Knorr его опредѣлилъ какъ производное пиразола или пиразолона и назвалъ фенилдиметилпиразолономъ. Антипиринъ является непосредственнымъ наслѣдникомъ кайрина, и этимъ представляетъ первое соединеніе изъ цѣлой группы противолихорадочныхъ средствъ, приготовляемыхъ синтетическимъ путемъ, имѣющее основательный и продолжительный успѣхъ. Антипиринъ приготовляется на химической фабрикѣ „vormals Meister, Lucius и Brüning in Höchst a. M.“, владѣющей германскою привилегіею.

Приготовленіе. Способъ приготовленія основывается на сгущеніи ацетоуксуснаго эѳира съ фенилгидразиномъ, вслѣдствіе чего является необходимымъ предварительно познакомиться съ двумя названными веществами.

Ацетоуксусный эѳиръ. $CH_3-CO-CH_2-COOC_2H_5$ можно представить, какъ уксусноэтиловый эѳиръ (Aether aceticus) $CH_3-COO.C_2H_5$, въ которомъ одинъ H-атомъ въ CH_3-группѣ замѣщенъ ацетиловымъ остаткомъ CH_3CO-.



уксусный эѳиръ — ацетоуксусный эѳиръ.

Теоретически можно объяснить происхожденіе ацетоуксуснаго эѳира такъ, что 1 частица уксуснаго эѳира соединяется съ 1 частицею уксусной кислоты, выдѣляя воду:

[1]) Въ нѣкоторыхъ странахъ существуютъ еще синонимы: Analgesin, Analgesinum, Antidolin, Antidolinum, Antidolum, Antidynin, Antidynum, Antifebrin, Antifebrinum, Antipyretin, Antipyretinum, Antipyrinum, Antipyrinum, Antipyr

Хлорное желѣзо окрашиваетъ антипиринъ въ темнокрасный цвѣтъ (см. ниже). Реакція производится въ растворѣ 1 : 50,000, но замѣчается еще при разбавленіи до 1 : 100,000.

Азотная кислота производитъ въ слабомъ растворѣ синезеленое окрашиваніе, въ болѣе крѣпкихъ растворахъ выдѣляются зеленые кристаллы. Граница чувствительности реакціи находится при разбавленіи 1 : 10,000. Зеленый цвѣтъ причиняется образованіемъ изонитрозоантипирина $C_{11}H_{11}N_3O_2$.

Сверхъ того, антипиринъ даетъ съ таннином трудно растворимую соль; онъ производитъ осадки, вообще, съ большинствомъ такъ наз. общихъ алкалоидныхъ реактивовъ.

Испытаніе. По фармакопеѣ антипиринъ является въ видѣ безцвѣтныхъ столбиковъ или кристаллическаго бѣлаго порошка, почти безъ запаха, горьковатаго вкуса. Такъ какъ въ торговлю онъ поступаетъ почти исключительно въ видѣ кристаллическаго порошка, то слѣдуетъ обратить вниманіе, главнымъ образомъ, на безцвѣтность и отсутствіе запаха, а также и на слабый горьковатый вкусъ, вслѣдствіе того, что существуютъ въ торговлѣ препараты съ желтоватымъ цвѣтомъ, иногда съ явнымъ запахомъ петрольнаго эѳира и острымъ вкусомъ. Точка плавленія должна находиться при 112°, не совсѣмъ чистые препараты плавятся обыкновенно при болѣе низкой температурѣ.

Какъ реакціи для опредѣленія тождества препарата, фармакопея приводитъ слѣдующія.

1) Растворъ антипирина въ водѣ (1 : 100) отъ прибавленія раствора таннина образуетъ обильный осадокъ, состоящій изъ выше описанной соли (см. свойства).

2) Къ 2 ccm. воднаго раствора антипирина (1 : 100) прибавляютъ 2 капли дымящейся азотной кислоты, при чемъ происходитъ зеленое окрашиваніе, а именно, вслѣдствіе образованія изонитрозоантипирина. Вмѣсто дымящейся азотной кислоты можно употреблять смѣсь азотистокаліевой соли съ уксусною кислотою. Если затѣмъ зеленую жидкость вскипятить и къ ней прибавить еще одну каплю дымящейся азотной кислоты, то зеленый цвѣтъ переходитъ въ красный, вслѣдствіе окончательнаго разложенія препарата.

3) Въ сильно разбавленномъ водою растворѣ антипирина (1:50,000) отъ прибавленія капли хлорнаго желѣза происходитъ красное окрашиваніе, переходящее въ свѣтло-желтое [1]) отъ прибавленія 10 капель сѣрной кислоты.

---

[1]) Обращено вниманіе на обезцвѣченіе красной жидкости посредствомъ крѣпкой сѣрной кислоты съ цѣлью, отличить антипиринъ отъ другихъ препаратовъ. По этому поводу Schweissinger сообщаетъ слѣдующее:

Въ 2 ccm. раствора антипирина (1 : 1000) 1 капля раствора хлорнаго желѣза вызываетъ интенсивное буро-красное окрашиваніе, которое исчезаетъ по прибавленіи одной капли сѣрной кислоты, между тѣмъ какъ при тѣхъ же условіяхъ превращаются

карболовая кислота въ синій.	по прибавл.	сѣрной	кислоты	въ	слабо-желтый
салициловая кислота въ фіолетово-синій	„	„	„	„	„	безцвѣтный
резорцинъ въ синій	„	„	„	„	„	желтобурый
кайринъ { сперва въ свѣтлобурый затѣмъ въ грязно-темнобурый	„	„	„	„	„ {	темнокрасный
антипиринъ въ красно-бурый	„	„	„	„	„	безцвѣтный
таннинъ въ безцвѣтный.	„	„	„	„	„	безцвѣтный

растворы.

Изъ испытаній на чистоту препарата, кромѣ упомянутыхъ въ началѣ физическихъ свойствъ, приведены еще слѣдующія реакціи.

1) Водный растворъ антипирина (1 : 2) долженъ быть безцвѣтный, имѣть нейтральную реакцію и горьковатый вкусъ, но не острый. Отъ прибавленія сѣроводорода въ растворѣ не должно происходить перемѣны. Этимъ требуется отсутствіе свободной кислоты, затѣмъ веществъ съ щелочной реакціею, наконецъ смолистыхъ и красящихъ примѣсей и металловъ.

2) При накаливаніи 0,5 g. антипирина на платиновой пластинкѣ, не должно получаться остатка, который, разумѣется, состоялъ бы изъ неорганическихъ примѣсей.

Сохраненіе. Такъ какъ антипиринъ въ чистомъ видѣ не мѣняется отъ дѣйствія свѣта, то особыхъ указаній относительно его сохраненія не требуется, кромѣ того, что онъ долженъ сохраняться съ предосторожностью (списокъ Б.).

Примѣненіе. Антипиринъ употребляется внутрь какъ жаропонижающее при лихорадочныхъ состояніяхъ (Febris intermittens n recurrens) и принятый по 4—6 g. понижаетъ температуру на 0,5—3° C., въ рѣдкихъ случаяхъ не наступаетъ ожидаемаго дѣйствія. Но часто антипиринъ вызываетъ рвоту и появленіе сыпи, которые, впрочемъ, черезъ нѣсколько дней исчезаютъ. Противъ маларіи антипиринъ не дѣйствуетъ; за то имъ пользуются съ успѣхомъ при сочленовномъ ревматизмѣ. Наружно онъ владѣетъ противогнилостными и кровоостанавливающими свойствами и превосходитъ, будто, въ послѣднемъ отношеніи даже хлорное желѣзо и эрготинъ.

При подкожномъ употребленіи антипиринъ по Germain—Sée причиняетъ боль около мѣста укола, но не производитъ непріятныхъ побочныхъ дѣйствій морфина.

Антипиринъ назначается взрослымъ черезъ 2—3 часа по 0,5—2,0 g. до прекращенія лихорадки и пріемъ повторяется при новомъ повышеніи температуры. Дѣтямъ въ первомъ году жизни не даютъ болѣе 0,6 g. pro die. Подкожно 0,25—0,5 g.

Высшій однократный пріемъ : 30 гранъ = 1,8 g.
Высшій суточный пріемъ : 90 гранъ = 5,6 g.

Антипиринъ можетъ давать со многими часто употребляемыми медикаментами непредвидимыя реакціи, въ виду чего необходимо обращать вниманіе на слѣдующее:

1) Нельзя смѣшивать антипирина съ веществами, содержащими или могущими образовать азотистую кислоту, напр. съ Amylium nitrosum и Spir. Aether. nitros., потому что въ такомъ случаѣ можетъ образоваться зеленый изонитрозо-антипиринъ. Хотя и послѣдній нѣкоторыми считается неядовитымъ, но съ другой стороны утверждали, что при дѣйствіи азотистой кислоты на антипиринъ, рядомъ съ изонитрозо-антипириномъ образуются еще небольшія количества синильной кислоты.

2) Въ смѣси антипирина съ хлористою ртутью (каломелью) образуется, будто, органическое, очень ядовитое ртутное соединеніе.

3) Антипиринъ и карболовая кислота другъ друга осаждаютъ даже въ слабыхъ растворахъ; слѣдовательно нельзя прописывать оба вещества вмѣстѣ.

4) Антипиринъ, смѣшанный съ салицилованатріевою солью, даетъ черезъ нѣкоторое время маркую массу. Въ растворахъ оба вещества, повидимому, не производятъ взаимнаго дѣйствія.

5) При смѣшеніи антипирина съ хлоралгидратомъ получается маслообразная масса, лишенная реакцій своихъ составныхъ частей. Подобную же сырую смѣсь даетъ антипиринъ съ β-нафтоломъ.

6) Дубильная кислота осаждаетъ антипиринъ изъ раствора, какъ дубильнокислое соединеніе.

7) Антипиринъ повышаетъ растворимость въ водѣ кофеина и солей хинина.

Изъ производныхъ антипирина, которыми старались замѣнить послѣдній, приводимъ здѣсь слѣдующія:

Antipyrinum citricum иногда прописывается по недоразумѣнію, но не приготовляется фабричнымъ способомъ, такъ какъ нѣтъ надобности, приготовлять

Хлорное желѣзо окрашиваетъ антипиринъ въ темнокрасный цвѣтъ (см. ниже). Реакція производится въ растворѣ 1 : 50,000, но замѣчается еще при разбавленіи до 1 : 100,000.

Азотная кислота производитъ въ слабомъ растворѣ синезеленое окрашиваніе, въ болѣе крѣпкихъ растворахъ выдѣляются зеленые кристаллы. Граница чувствительности реакціи находится при разбавленіи 1 : 10,000. Зеленый цвѣтъ причиняется образованіемъ изонитрозоантипирина $C_{11}H_{11}N_3O_2$.

Сверхъ того, антипиринъ даетъ съ таннином трудно растворимую соль; онъ производитъ осадки, вообще, съ большинствомъ такъ наз. общихъ алкалоидныхъ реактивовъ.

Испытаніе. По фармакопеѣ антипиринъ является въ видѣ безцвѣтныхъ столбиковъ или кристаллическаго бѣлаго порошка, почти безъ запаха, горьковатаго вкуса. Такъ какъ въ торговлю онъ поступаетъ почти исключительно въ видѣ кристаллическаго порошка, то слѣдуетъ обратить вниманіе, главнымъ образомъ, на безцвѣтность и отсутствіе запаха, а также и на слабый горьковатый вкусъ, вслѣдствіе того, что существуютъ въ торговлѣ препараты съ желтоватымъ цвѣтомъ, иногда съ явнымъ запахомъ петрольнаго эѳира и острымъ вкусомъ. Точка плавленія должна находиться при 112°, не совсѣмъ чистые препараты плавятся обыкновенно при болѣе низкой температурѣ.

Какъ реакціи для опредѣленія тождества препарата, фармакопея приводитъ слѣдующія.

1) Растворъ антипирина въ водѣ (1 : 100) отъ прибавленія раствора таннина образуетъ обильный осадокъ, состоящій изъ выше описанной соли (см. свойства).

2) Къ 2 ccm. воднаго раствора антипирина (1 : 100) прибавляютъ 2 капли дымящейся азотной кислоты, при чемъ происходитъ зеленое окрашиваніе, а именно, вслѣдствіе образованія изонитрозоантипирина. Вмѣсто дымящейся азотной кислоты можно употреблять смѣсь азотистокаліевой соли съ уксусною кислотою. Если затѣмъ зеленую жидкость вскипятить и къ ней прибавить еще одну каплю дымящейся азотной кислоты, то зеленый цвѣтъ переходитъ въ красный, вслѣдствіе окончательнаго разложенія препарата.

3) Въ сильно разбавленномъ водою растворѣ антипирина (1:50,000) отъ прибавленія капли хлорнаго желѣза происходитъ красное окрашиваніе, переходящее въ свѣтло-желтое [1]) отъ прибавленія 10 капель сѣрной кислоты.

---

[1]) Обращено вниманіе на обезцвѣченіе красной жидкости посредствомъ крѣпкой сѣрной кислоты съ цѣлью, отличить антипиринъ отъ другихъ препаратовъ. По этому поводу Schweissinger сообщаетъ слѣдующее:

Въ 2 ccm. раствора антипирина (1 : 1000) 1 капля раствора хлорнаго желѣза вызываетъ интенсивное буро-красное окрашиваніе, которое исчезаетъ по прибавленіи одной капли сѣрной кислоты, между тѣмъ какъ при тѣхъ же условіяхъ превращаются

карболовая кислота въ синій.	по прибавл.	сѣрной	кислоты	въ	слабо-желтый	
салициловая кислота въ фіолетово-синій	„	„	„	„	„	безцвѣтный
резоринъ въ синій	„	„	„	„	„	желтобурый
кавринъ	сперва въ свѣтлобурый затѣмъ въ грязно-темнобурый	„	„	„	„	темнокрасный
антипиринъ въ красно-бурый	„	„	„	„	„	безцвѣтный
хининъ въ безцвѣтный.	„	„	„	„	„	безцвѣтный

растворы.

Изъ испытаній на чистоту препарата, кромѣ упомянутыхъ въ началѣ физическихъ свойствъ, приведены еще слѣдующія реакціи.

1) Водный растворъ антипирина (1 : 2) долженъ быть безцвѣтный, имѣть нейтральную реакцію и горьковатый вкусъ, но не острый. Отъ прибавленія сѣроводорода въ растворѣ не должно происходить перемѣны. Этимъ требуется отсутствіе свободной кислоты, затѣмъ веществъ съ щелочной реакціею, наконецъ смолистыхъ и красящихъ примѣсей и металловъ.

2) При накаливаніи 0,5 g. антипирина на платиновой пластинкѣ, не должно получаться остатка, который, разумѣется, состоялъ бы изъ неорганическихъ примѣсей.

Сохраненіе. Такъ какъ антипиринъ въ чистомъ видѣ не мѣняется отъ дѣйствія свѣта, то особыхъ указаній относительно его сохраненія не требуется, кромѣ того, что онъ долженъ сохраняться съ предосторожностью (списокъ Б.).

Примѣненіе. Антипиринъ употребляется внутрь какъ жаропонижающее при лихорадочныхъ состояніяхъ (Febris intermittens и recurrens) и принятый по 4—6 g. понижаетъ температуру на 0,5—3° C., въ рѣдкихъ случаяхъ не наступаетъ ожидаемаго дѣйствія. Но часто антипиринъ вызываетъ рвоту и появленіе сыпи, которые, впрочемъ, черезъ нѣсколько дней исчезаютъ. Противъ маларіи антипиринъ не дѣйствуетъ; за то имъ пользуются съ успѣхомъ при сочленовномъ ревматизмѣ. Наружно онъ владѣетъ противогнилостными и кровоостанавливающими свойствами и превосходитъ, будто, въ послѣднемъ отношеніи даже хлорное желѣзо и эрготинъ.

При подкожномъ употребленіи антипиринъ по Germain—Sée причиняетъ боль около мѣста укола, но не производитъ непріятныхъ побочныхъ дѣйствій морфина.

Антипиринъ назначается взрослымъ черезъ 2—3 часа по 0,5—2,0 g. до прекращенія лихорадки и пріемъ повторяется при новомъ повышеніи температуры. Дѣтямъ въ первомъ году жизни не даютъ болѣе 0,6 g. pro die. Подкожно 0,25—0,5 g.

Высшій однократный пріемъ : 30 гранъ = 1,8 g.
Высшій суточный пріемъ : 90 гранъ = 5,6 g.

Антипиринъ можетъ давать со многими часто употребляемыми медикаментами непредвидимыя реакціи, въ виду чего необходимо обращать вниманіе на слѣдующее:

1) Нельзя смѣшивать антипирина съ веществами, содержащими или могущими образовать азотистую кислоту, напр. съ Amylium nitrosum и Spir. Aether. nitros., потому что въ такомъ случаѣ можетъ образоваться зеленый изонитрозо-антипиринъ. Хотя и послѣдній нѣкоторыми считается нелдовитымъ, но съ другой стороны утверждали, что при дѣйствіи азотистой кислоты на антипиринъ, рядомъ съ изонитрозо-антипириномъ образуются еще небольшія количества синильной кислоты.

2) Въ смѣси антипирина съ хлористою ртутью (каломелью) образуется, будто, органическое, очень ядовитое ртутное соединеніе.

3) Антипиринъ и карболовая кислота другъ друга осаждаютъ даже въ слабыхъ растворахъ; слѣдовательно нельзя прописывать оба вещества вмѣстѣ.

4) Антипиринъ, смѣшанный съ салициловонатріевою солью, даетъ черезъ нѣторое время маркую массу. Въ растворахъ оба вещества, повидимому, не производятъ взаимнаго дѣйствія.

5) При смѣшеніи антипирина съ хлоралгидратомъ получается маслообразная масса, лишенная реакцій своихъ составныхъ частей. Подобную же сырую смѣсь даетъ антипиринъ съ β-нафтоломъ.

6) Дубильная кислота осаждаетъ антипиринъ изъ раствора, какъ дубильнокислое соединеніе.

7) Антипиринъ повышаетъ растворимость въ водѣ коффеина и солей хинина.

Изъ производныхъ антипирина, которыми старались замѣнить послѣдній, приводимъ здѣсь слѣдующія:

Antipyrinum citricum иногда прописывается по недоразумѣнію, но не приготовляется фабричнымъ способомъ, такъ какъ нѣтъ надобности, приготовлять

антипириновыхъ солей. Аптекарь можетъ на сигнатуркѣ поставить „citricum“ въ скобкахъ и отпускать антипринъ.

Antipyrinum salicylicum (Salipyrin) представляетъ салициловоантипириновую соль. Бѣлые, въ водѣ трудно растворимые кристаллы, точка плавленія = 91,5° C.

Hypnolum—продуктъ сгущенія антипирина съ хлоралгидратомъ, впервые приготовленъ L. Reuter'омъ.

Физіологическія данныя. О судьбѣ, которой подвергается антипиринъ въ организмѣ, еще мало извѣстно достовѣрнаго. По v. Nencki и Umbach'у послѣ употребленія антипирина увеличивается въ мочѣ количество эоиросѣрной кислоты у человѣка незначительно, а у собакъ въ замѣтныхъ размѣрахъ. По изслѣдованіямъ Schweissinger'a кажется, будто часть антипирина переходитъ въ мочу безъ измѣненія, по крайней мѣрѣ получилось по истеченіи 1 часа послѣ принятія 1 g. антипирина въ мочѣ красное окрашиваніе съ хлорнымъ желѣзомъ, черезъ 24 часа хлорное желѣзо не произвело болѣе реакціи. Если въ мочѣ находится очень мало антипирина, то ее выпариваютъ до консистенціи сиропа и вытряхиваютъ безводнымъ эоиромъ. Обезцвѣчиваніе мочи посредствомъ животнаго угля передъ выпариваніемъ облегчаетъ появленіе реакціи.

---

72. Apomorphinum hydrochloratum.

Apomorphinum hydrochloricum s. muriaticum. Хлористоводородный или солянокислый апоморфинъ. Salzsaures oder chlorwasserstoffsaures Apomorphin. Apomorphinhydrochlorid. Chlorhydrate d'apomorphine. Hydrochlorate d'apomorphine. Hydrochlorate of apomorphia. Muriat of apomorphia.

Исторія. Matthiessen и Wright, въ 1869 г. получили при нагрѣваніи морфина, а такъ же и кодеина, съ крѣпкою соляною кислотою производное морфина, которое они называли „апоморфиномъ“ (ἀπο, изъ греческаго, соотвѣтствуетъ латинскому a, ab, слѣдовательно = происходящее отъ морфина). (Procedings of the Royal Soc. 1869).

Спустя годъ англійскіе врачи Gee и Pierce наблюдали у названнаго производнаго морфина способность вызывать рвоту. Его физіологическое дѣйствіе впослѣдствіи было изучено цѣлымъ рядомъ изслѣдователей.

V. Siebert (1871), Riegel и Boehm (1872), M. Loeb (1872), H. Koehler, G. Guehl (1872), E. Harnack, Hager и др. сообщали свои наблюденія надъ дѣйствіемъ апоморфина въ физіологическомъ и терапевтическомъ отношеніяхъ. Послѣдствіемъ всѣхъ изслѣдованій было то наблюденіе, что названный алкалоидъ вѣрнѣе вызываетъ рвоту, если его впрыскиваютъ подъ кожу, чѣмъ принятый внутрь; также было замѣчено, что при подкожномъ употребленіи онъ дѣйствуетъ скорѣе и энергичнѣе, чѣмъ рвотный камень, ипекакуана и мѣдный купоросъ. Изслѣдованія показали также значеніе средства какъ expectorans, что оно особо полезно при пневмоніи, Laryngitis, астмѣ, Bronchitis, какъ растворяющее мокроту и облегчающее припадки кашля.

Образованіе и приготовленіе. Процессъ образованія апоморфина изъ морфина состоитъ въ отщепленіи воды изъ частицы морфина:

$$\underset{\text{морфинъ}}{C_{17}H_{19}NO_3} - \underset{\text{вода}}{H_2O} = \underset{\text{апоморфинъ.}}{C_{17}H_{17}NO_2}$$

Отщепленіе воды изъ морфина производится дѣйствіемъ минеральныхъ кислотъ (соляной, сѣрной кислотъ) на морфинъ въ запаянной стеклянной трубочкѣ при температурѣ около 140° C. (Matthiessen и Wright), или при нагрѣваніи крѣпкаго раствора солянокислаго морфина съ крѣпкимъ растворомъ хлористаго цинка до 120—125° (Mayer).

Кодеинъ, какъ метиловый эѳиръ морфина, получается изъ послѣдняго дѣйствіемъ на него іодистаго метила и ѣдкаго натра или метилосѣрнокаліевой соли. Онъ также даетъ апоморфинъ при нагрѣваніи съ соляною кислотою до 140° С.:

$$\underset{\text{кодеинъ}}{C_{17}H_{18}(CH_3)NO_3} + \underset{\substack{\text{соляная}\\\text{кислота}}}{HCl} = \underset{\text{вода}}{H_2O} + \underset{\substack{\text{хлористый}\\\text{метилъ}}}{CH_3Cl} + \underset{\text{апоморфинъ.}}{C_{17}H_{17}NO_2}$$

Для полученія апоморфина помѣщаютъ 1 ч. морфина и 20 ч. крѣпкой соляной кислоты въ запаиваемую стеклянную трубочку или герметически закупориваемый аппаратъ, такъ, чтобы сосудъ смѣсью наполнялся до $^3/_4$ своей емкости, и нагрѣваютъ въ масляной банѣ при 140—150° С., въ продолженіе 3 часовъ. По остываніи содержимое трубочки разбавляется перегнанною водою, свободною отъ воздуха, пресыщается двууглекислымъ натріевою солью, образующійся при этомъ осадокъ собирается и взбалтывается эѳиромъ или хлороформомъ, которые растворяютъ только апоморфинъ, а неразложившійся морфинъ оставляютъ нерастворенным. Послѣ прибавленія крѣпкой соляной кислоты къ эѳирному или хлороформному раствору выдѣляется хлористоводородный апоморфинъ въ мелкихъ кристаллахъ. При перекристаллизованіи изъ воды полученной такимъ образомъ соли, количество препарата сильно сокращается, такъ какъ кислородъ воздуха быстро разлагаетъ апоморфинъ. Siebert совѣтуетъ при описанномъ способѣ брать соляную кислоту не крѣпче 25%.

Химическія отношенія апоморфина. Въ свободномъ состояніи апоморфинъ представляетъ аморфное вещество, которое подъ вліяніемъ воздуха (поглощая кислородъ) скоро окрашивается въ зеленый цвѣтъ. Онъ немного растворяется въ водѣ, особенно въ такой, которая содержитъ углекислоту. Такъ же онъ растворяется въ спиртѣ, эѳирѣ, бензинѣ, хлороформѣ и, пока онъ еще въ чистомъ состояніи, образуетъ безцвѣтные растворы. Растворъ апоморфина, измѣненнаго вслѣдствіе окисленія, имѣетъ зеленый цвѣтъ въ спиртѣ и водѣ, краснофіолетовый—въ эѳирѣ и бензолѣ, синефіолетовый — въ хлороформѣ. Растворъ апоморфина въ растворѣ ѣдкаго кали бурѣетъ на воздухѣ, поглощая кислородъ. Изъ подкисленнаго соляною кислотою раствора эѳиромъ извлекается красящее вещество, которое при взбалтываніи эѳирнаго раствора съ растворомъ соды и осажденіемъ послѣдняго соляною кислотою получается въ синихъ хлопьяхъ.

Водный и спиртный растворы чистаго апоморфина совершенно безцвѣтны, но принимаютъ на воздухѣ въ скоромъ времени зеленоватый цвѣтъ вслѣдствіе окисленія. Съ азотною кислотою получается кровянокрасный, съ крѣпкою соляною кислотою—бурокрасный растворы. Растворы апоморфина возстановляютъ соли благородныхъ металловъ, особенно при нагрѣваніи. Съ хлорнымъ золотомъ получается красный, съ пикриновою кислотою, даже въ самомъ слабомъ растворѣ, желтый осадокъ. Впрочемъ, апоморфинъ даетъ реакціи почти со всѣми алкалоидными реактивами.

Отъ морфина отличается апоморфинъ бо́льшею растворимостью въ водѣ и спиртѣ, особенно легкою растворимостью въ эѳирѣ, хлороформѣ и бензолѣ, въ которыхъ морфинъ почти совсѣмъ не растворяется. Находящійся случайно въ апоморфинѣ морфинъ остается при растореніи препарата въ хлороформѣ въ видѣ остатка, дающаго въ сильно

разбавленномъ водномъ растворѣ съ хлорнымъ желѣзомъ синее окрашиваніе, между тѣмъ какъ апоморфинъ въ такомъ случаѣ принимаетъ розовый цвѣтъ. Но онъ имѣетъ съ морфиномъ одно общее, что растворяется въ ѣдкихъ щелочахъ (за исключеніемъ амміака), вѣроятно потому, что онъ содержитъ, равно какъ и морфинъ, феноловую группу.

Свойства оффицинальнаго хлористоводороднаго апоморфина. Этотъ препаратъ образуетъ мелкіе, бѣлые или сѣроватые, блестящіе столбики, растворяющіеся въ 50 ч. воды и 20 ч. спирта, образуя безцвѣтные растворы нейтральной реакціи. Въ эѳирѣ, амиловомъ спиртѣ, бензолѣ, хлороформѣ, нефтяномъ эѳирѣ и сѣроуглеродѣ соль почти не растворяется. На сухомъ воздухѣ и въ сухомъ состояніи соль довольно постоянна, но въ сыромъ видѣ или въ влажномъ воздухѣ и отъ дѣйствія свѣта она разлагается и принимаетъ зеленый цвѣтъ. Водный растворъ соли довольно скоро зеленѣетъ, но подкисленный нѣсколькими каплями соляной или уксусной кислоты долго остается безцвѣтнымъ.

Рис. 63. Хлористоводородный апоморфинъ.

Рис. 64. Хлористоводородный морфинъ.

При накаливаніи на платиновой пластинкѣ соль сгораетъ безъ остатка. Формула соли $= C_{17}H_{17}NO_2 . HCl$. Частичный вѣсъ $= 303{,}5$. Она содержитъ 88% апоморфина и 12% хлористаго водорода.

Въ торговлѣ существуетъ кромѣ оффицинальнаго, кристаллическаго препарата еще аморфный хлористоводородный апоморфинъ. Послѣдній легко отличается отъ кристаллическаго, такъ какъ обыкновенно имѣетъ зеленый цвѣтъ и подъ микроскопомъ представляется въ видѣ прозрачной, аморфной, желтой массы.

Испытаніе оффицинальнаго хлористоводороднаго апоморфина. Фармакопея приводитъ слѣдующія реакціи для распознаванія и опредѣленія доброкачественности препарата, изъ которыхъ достаточно пользоваться реакціями 1, 3, 5, 8 для полученія удовлетворительнаго результата.

1) Подъ микроскопомъ (при увеличеніи въ 50 разъ, см. рис. 63) должны замѣчаться только кристаллическіе столбики, а не аморфныя,

зеленоватосѣрыя массы, состоящія изъ аморфнаго хлористоводороднаго апоморфина.

Примѣсь хлористоводороднаго морфина характеризуется болѣе мелкими, игольчатыми, шелковистыми кристаллами послѣдняго (рис. 64).

2) Около 0,02 g. препарата намачиваютъ ½ каплею воды и подвергаютъ дѣйствію воздуха и свѣта. Медленно должно происходить зеленое окрашиваніе.—При взбалтываніи такого позеленѣвшаго раствора съ амиловымъ спиртомъ, послѣдній окрашивается голубымъ цвѣтомъ, а при взбалтываніи съ хлороформомъ, эѳиромъ, бензоломъ или сѣроуглеродомъ, всѣ они окрашиваются фіолетовымъ цвѣтомъ.

3) Такое же количество соли (0,02 g.) смѣшивается на предметномъ стеклышкѣ съ 2 каплями азотной кислоты, при чемъ должно получиться кровянокрасное окрашиваніе.

4) То же количество соли смѣшивается приблизительно съ 2,5 ccm. раствора ѣдкаго натра; получается безцвѣтный растворъ, переходящій на воздухѣ въ пурпуро-красный и затѣмъ медленно въ черный цвѣтъ.

5) Такое же количество соли обливаютъ 3—4 ccm. ѣдкаго амміака. Сейчасъ же должно появиться красно-черное окрашиваніе, совершающееся еще скорѣе при подогрѣваніи смѣси. Если къ этой жидкости прибавляютъ 2—3 капли раствора азотносеребряной соли, то серебро тотчасъ же возстановляется и образуетъ черный осадокъ. (Растворъ въ ѣдкомъ натрѣ также долженъ вызывать возстановленіе серебра).

6) Къ такому же количеству соли апоморфина прибавляютъ немного воды и двууглекислаго натріевой соли, при чемъ происходитъ осадокъ, скоро зеленѣющій на воздухѣ. При взбалтываніи этого осадка съ эѳиромъ послѣдній окрашивается пурпуро-фіолетовымъ, а съ хлороформомъ—сине-фіолетовымъ цвѣтомъ.

7) Растворъ хлорнаго желѣза окрашиваетъ растворъ апоморфина въ красный цвѣтъ, переходящій потомъ въ фіолетовый и, наконецъ, въ черный цвѣтъ.

8) Растворъ 0,05 g. соли въ 5 ccm. перегнанной воды, освобожденной предварительно отъ воздуха кипяченіемъ, долженъ быть безцвѣтенъ и не очень быстро окрашиваться въ ярко-зеленый цвѣтъ. Если растворъ имѣетъ зеленый цвѣтъ, то препаратъ не годится для употребленія.

9) Если выше указанный растворъ (0,05 g. на 5 ccm., т. е. 1:100) разбавляютъ перегнанною водою въ 40 разъ (т. е. до 1:4000), то въ такомъ растворѣ хлорное золото производитъ пурпуро-красный осадокъ (состоящій изъ металлическаго золота), который на воздухѣ принимаетъ бурокрасный цвѣтъ.

Другая часть раствора, разбавленная водою въ 200 разъ (т. е. 1:20,000) даетъ еще пурпуро-красное окрашиваніе.

Сохраненіе. Хлористоводородный апоморфинъ принадлежитъ къ ядамъ, сохраняемымъ подъ замкомъ (списокъ А.) и, разсыпанный въ маленькія, 1 граммовыя стклянки изъ чернаго или темножелтаго стекла, закупоренныя и запечатанныя сургучемъ, помѣщается въ банку, такъ какъ онъ очень чувствителенъ къ дѣйствію атмосфернаго воздуха и свѣта.

Существенное значеніе имѣетъ требованіе фармакопеи, чтобы соль была совершенно суха: она не должна оставлять мокраго пятна при

сжиманіи между фильтровочною бумагою. Сырая соль портится несмотря на всѣ мѣры предосторожности. Совѣтуется помѣщать маленькія стекляночки съ солью въ стеклянную банку, покрыть ватой, облить 1 g. эѳира, банку тщательно завязать и помѣстить въ штандглазъ. Въ такомъ родѣ соль можно сохранить значительное время.

Дѣйствіе и примѣненіе. Апоморфинъ не обладаетъ наркотическими свойствами. Въ небольшихъ дозахъ онъ дѣйствуетъ на нервы, какъ возбуждающее, послѣ большихъ дозъ является параличъ мозга и Medullae oblongatae.

Важное значеніе пріобрѣлъ апоморфинъ, какъ рвотное средство. Послѣднее дѣйствіе объясняется раздраженіемъ центральной нервной системы. Отъ другихъ рвотныхъ онъ отличается тѣмъ, что его можно примѣнить подкожно, при чемъ на мѣстѣ укола только въ исключительныхъ случаяхъ является воспаленіе, и что дѣйствіе наступаетъ значительно скорѣе (въ 5—15 минутъ), чѣмъ при употребленіи другихъ рвотныхъ.

Хлороформъ и хлоралгидратъ значительно ослабляютъ дѣйствіе апоморфина, какъ рвотнаго. (Coyne и Budin).

Въ желудкѣ онъ дѣйствуетъ медленнѣе и менѣе надежно, чѣмъ при употребленіи подкожно, такъ что желудку нельзя приписывать непосредственнаго участія при появленіи рвоты.

Благодаря свойству увеличивать отдѣленія слизевыхъ железъ въ дыхательныхъ путяхъ, апоморфинъ пріобрѣлъ значеніе какъ отхаркивающее.

Затѣмъ было установлено успокаивающее дѣйствіе подкожныхъ впрыскиваній при эпилептическихъ припадкахъ (Riegel и Vallender).

Дозы. Какъ рвотное апоморфинъ употребляется подкожно до 0,005 g. въ водномъ растворѣ.

Какъ отхаркивающее и успокаивающее кашлевое раздраженіе онъ дается внутрь по 0,005 до 0,01 g. pro dosi каждые 3—4 часа.

Высшій однократный пріемъ : $^1/_6$ грана = 0,010 g.

Высшій суточный пріемъ : $^4/_3$ грана = 0,048 g.

Высшій пріемъ для подкожнаго впрыскиванія : $^1/_{12}$ грана = 0,005 g.

При употребленіи апоморфина для дѣтей замѣчались нѣсколько разъ непріятныя послѣдствія, такъ какъ онъ вызывалъ явленія коллапса. Послѣднее обстоятельство и свойство легко разлагаться могутъ быть причиною, что апоморфинъ менѣе часто примѣняется, чѣмъ онъ заслуживаетъ въ виду своихъ другихъ преимуществъ. Разложеніе препарата, впрочемъ, немного замедляется прибавленіемъ разведенныхъ кислотъ; то же самое можно сказать о растворѣ сахара, который, какъ замѣтилъ Blaser, отлично консервируетъ 1% растворъ.

Mixtura expectorans Iurasz приготовляется: Rp. Apomorphini hydrochlorati 0,01 (—0,03), Aquae destillatae 120,0, Acidi hydrochlorati guttas 5 и Sirupi simplicis 30,0. M. D. S. Черезъ 2 часа по столовой ложкѣ.

Для подкожныхъ впрыскиваній какъ рвотное апоморфинъ прописывается: Rp. Apomorphini hydrochlorati 0,1, Aquae destillatae 10,0, S. для подкожнаго впрыскиванія, какъ рвотное, $^1/_2$ до $^3/_4$ шприца Праватца для взрослаго.

---

73. Aquae.

Воды.

Исторія. Въ сочиненіяхъ Iohannes Actuarius'a, придворнаго врача въ Константинополѣ въ 13 столѣтіи, описываются уже нѣкоторыя медицинскія воды, приготовляемыя перегонкою надъ врачебными веществами. Число подобныхъ медицинскихъ водъ увеличивалось чрезмѣрно къ концу прошлаго столѣтія. Перегнанныя воды, приготовляемыя перегонкою надъ растительными веществами, получались большею частію такимъ образомъ, что измельченное свѣжее вещество, помѣщенное въ стеклянную колбу, обливали достаточнымъ количествомъ воды и отгоняли часть послѣдней, нагрѣвая колбу въ песчаной банѣ.

Подъ названіемъ „воды, Aquae“ вообще, подразумѣваютъ въ фармаціи жидкости очень различнаго свойства и состава, въ которыхъ вода собственно не имѣетъ никакого значенія, какъ напр.: въ Aqua fortis, regia, Coloniensis или, по крайней мѣрѣ, играетъ второстепенную роль по отношенію къ растворенымъ въ ней лѣкарственымъ началамъ, какъ препаратамъ ртути или мышьяка, алкалоидамъ и проч.— Непосредственно „водами“ называютъ такія жидкости, въ которыхъ вода на самомъ дѣлѣ имѣетъ главное значеніе, которыя при томъ прозрачны и безцвѣтны, свободны отъ нерастворимыхъ веществъ, присутствующихъ вообще въ незначительномъ количествѣ. Нѣкоторыя воды, содержащія избытокъ эѳирнаго масла,

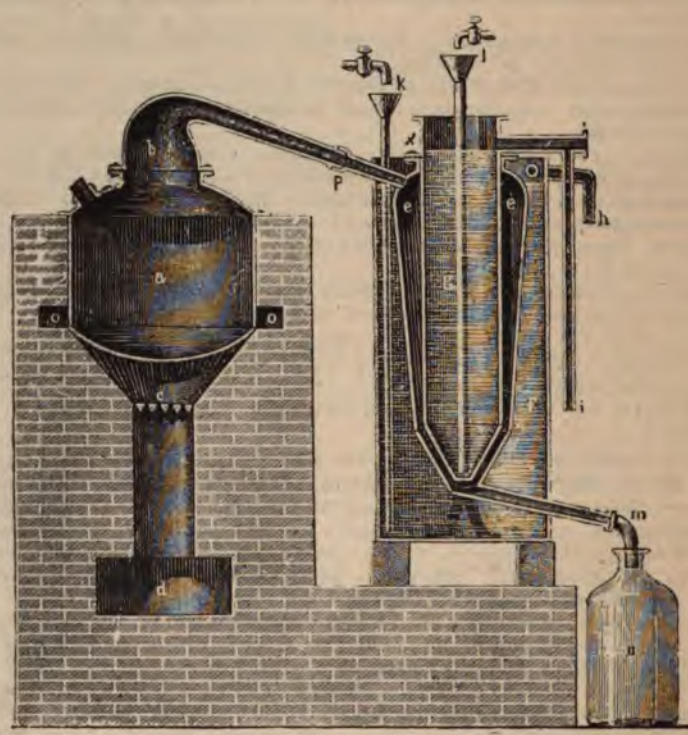


Рис. 65.

вслѣдствіе этого бываютъ мутны, нѣкоторыя окрашены, какъ Aqua coerulea, Picis, Chlori, или мутны и въ то же время окрашены, какъ Aqua phagedaenica. Равнымъ же образомъ присчитываютъ къ водамъ въ обиходной жизни нѣкоторые растворы, которые въ другомъ случаѣ принадлежатъ къ Liquores или Solutiones, сюда относятся, между прочимъ, такъ наз. минеральныя воды, натуральныя и искусственныя. — Въ фармакопеѣ подвергаются разсмотрѣнію чистая простая вода, обыкновенная перегнанная вода, различныя ароматныя воды, приготовляемыя или перегонкою растительныхъ веществъ съ водою, или растворенiемъ эѳирныхъ маслъ въ горячей водѣ и, наконецъ, нѣкоторые водные растворы.

Перегнанныя ароматныя воды, Aquae destillatae aromaticae s. Aquae fragrantes, Eaux distillées франц. фармакопеи, получаются изъ растительныхъ веществъ, содержащихъ эѳирныя масла, посредствомъ перегонки ихъ съ водою или съ водою и спиртомъ (Aquae spirituosae).

Перегонка производится двоякимъ образомъ: надъ открытымъ огнемъ или посредствомъ паровъ.

1) **Перегонка надъ открытымъ огнемъ.** Для этой цѣли употребляется чаще всего аппаратъ, изображенный на рис. 65. (a) представляетъ мѣдный перегонный кубъ, (b p) шлемъ, (c) топку, (d) зольникъ, (o o) дымовые каналы. Шлемъ въ пунктѣ (p) соединяется съ охладительнымъ аппаратомъ (e e), выходъ котораго находится у (m). Охладительный аппаратъ сдѣланъ изъ олова и находится въ мѣдной или деревянной бочкѣ (f). Помѣщеніе для охлажденія закрывается оловяннымъ цилиндромъ (g), называемымъ внутреннимъ, (f) же представляетъ наружный цилиндръ. Мѣсто между внутреннимъ холодильнымъ цилиндромъ и охладительныхъ помѣщеніемъ у (x) плотно закрывается замыкательнымъ кольцомъ, (k) и (l) изображаютъ длинныя воронкообразныя трубки, въ которыя вливается холодная вода. Горячая вода стекаетъ по трубамъ (h) и (i); (n) представляетъ пріемникъ, стклянку, въ которой собирается перегонъ.

Въ кубъ (a) помѣщаютъ матеріалъ, подвергаемый перегонкѣ, и воду. При кипѣніи послѣдней переходятъ водяные пары, насыщенные летучими составными частями матеріала, черезъ шлемъ (b) въ охладительный аппаратъ (e e), охлаждаются и сгущаются въ жидкость, которая по трубѣ (m) течетъ въ пріемникъ (n).

При употребленіи такого аппарата обращается вниманіе на слѣдующія обстоятельства:

1) Смѣсь матеріала съ водою должна быть достаточно жидкою, чтобы не пристала ко дну куба, гдѣ она легко можетъ пригорѣть. Прежде, чѣмъ начинать отопленіе аппарата, содержимое куба тщательно перемѣшивается. Съ тою же цѣлью рекомендуется рѣшетчатое дно изъ мѣди, на которое насыпается матеріалъ.
2) Многія изъ подобныхъ смѣсей, особенно такія, которыя содержатъ бѣлковыя вещества (слизь) и между ними преимущественно цвѣты, имѣютъ склонность при закипаніи сильно подниматься и засорять соединительныя трубы. Вслѣдствіе этого кубъ не слѣдуетъ наполнять болѣе, чѣмъ на половину или, въ крайнемъ случаѣ, на $^2/_3$. Перегонка начинается всегда при постепенномъ усиливаніи огня.
3) Охлажденіе регулируется такъ, чтобы перегонъ перешелъ въ пріемникъ совершенно охлажденнымъ, а не горячимъ. Уже давно извѣстно, что растительныя воды, которыя перегонялись бурно или переходили въ пріемникъ горячими, въ скоромъ времени сдѣлаются слизистыми.

Матеріалъ съ водою помѣщаютъ въ кубъ обыкновенно къ вечеру, смѣшиваютъ тщательно, составляютъ аппаратъ, надѣвая шлемъ и соединяя съ холодильникомъ и пріемникомъ. Щели между отдѣльными частями закрываются или бумажными кольцами или замыкательными приспособленіями или замазываются просто тѣстомъ изъ льняной или ржаной муки съ водою. Эта замазка прижимается и выравнивается мокрыми пальцами. На другое утро содержимое куба еще разъ перемѣшивается посредствомъ палки черезъ отверстіе куба, печка затопляется и производится перегонка.

2) **Перегонка посредствомъ паровъ.** Другой способъ перегонки состоитъ въ томъ, что изъ отдѣльнаго аппарата проводятъ водяные пары въ перегонный кубъ, содержащій матеріалъ, подвергаемый перегонкѣ. Водяные пары извлекаютъ изъ послѣдняго летучія составныя части и поступаютъ въ охладительный аппаратъ и проч.

Этотъ способъ примѣнимъ только въ такомъ случаѣ, если имѣется паровой аппаратъ, въ которомъ давленіе паровъ превышаетъ, по крайней мѣрѣ, на $^1/_3$ атмосферное давленіе, водяные пары обыкновеннаго давленія не достаточны. Матеріалъ смачивается водою, помѣщается въ кубъ на рѣшетчатое дно, и подъ послѣднее впускаются водяные пары посредствомъ металлической трубы.

Образовавшіеся въ котлѣ (e) пары переходятъ подъ давленіемъ около $^1/_3$ атмосферы въ цилиндръ (d) черезъ слой растительнаго матеріала. Насыщаясь летучими частями послѣдняго они переходятъ въ охладительный аппаратъ (k), сгущаются въ жидкость и собираются въ пріемникѣ.

Пріемникомъ служитъ всегда стклянка, столь объемистая, чтобы въ ней помѣстилось все количество перегона. Перегонъ сильно взбалтывается вмѣстѣ съ плавающимъ въ немъ эѳирнымъ масломъ, оставляется на нѣсколько дней въ обыкновенной температурѣ и наконецъ процѣживается сквозь пропускную бумагу, предварительно смоченную чистою водою. Иногда количество нерастворенаго эѳирнаго масла бываетъ столь значительно, что его можно собирать отдѣльно. Въ рис. 66 служитъ пріемникомъ такъ наз. флорентинская стклянка.

Нельзя предложить болѣе точныхъ свѣдѣній, имѣющихъ общее значеніе, для приготовленія перегнанныхъ водъ, такъ какъ каждый матеріалъ требуетъ особаго способа обработки, чтобы получить наилучшій продуктъ.

Изъ такихъ растительныхъ веществъ, которыя содержатъ лишь слѣды эѳирныхъ маслъ, приготовляется болѣе крѣпкая вода, Aqua concentrata, которая при отпускѣ разбавляется чистою водою, напр. Aqua Rubi Jdaei, Aqua Sambuci, Aqua Tiliae и другія. Aquae decemplices получаются, если отъ 100 ч. обыкновенной воды отгоняютъ 10 ч., предварительно прибавляя 2 ч. спирта.

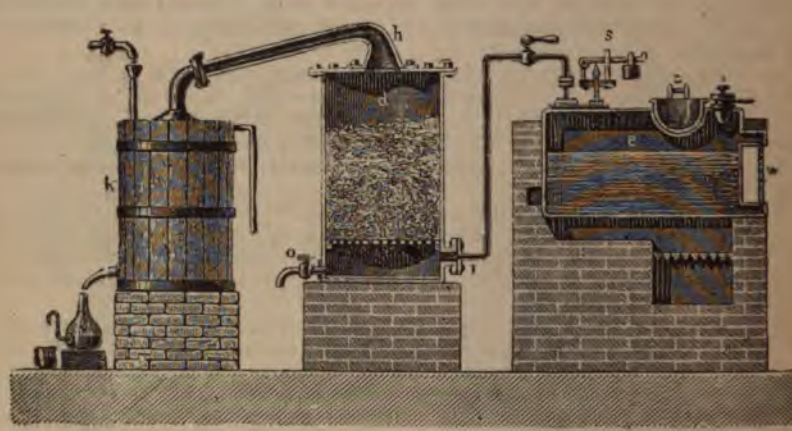


Рис. 66. (e) паровой котелъ, (s) предохранительный клапанъ, (w) водомѣрная труба, (z) вставной котелъ, (i) вставная инфундирка, (c r) паровая труба, (d) паровой цилиндръ, (h) шлемъ, (k) холодильникъ, (a) въ паровомъ цилиндрѣ — рѣшетчатое дно, на которое помѣщается матеріалъ. Пріемникомъ изображена здѣсь флорентинская стклянка.

Нѣкоторыя ароматныя воды приготовляются взбалтываніемъ эѳирнаго масла съ горячею перегнанною водою въ 60—70°, послѣ чего совершенно остывшая вода процѣживается сквозь пропускную бумагу, предварительно смоченную чистою водою, для удаленія нерастворившагося эѳирнаго масла.

Свойства. Всѣ ароматныя воды должны имѣть запахъ того вещества, изъ котораго приготовлена каждая вода. Этотъ запахъ никогда не бываетъ идентичнымъ съ запахомъ эѳирнаго масла, полученнаго изъ того же растенія. Послѣднія представляютъ въ общемъ нерастворимую въ водѣ часть всѣхъ летучихъ составныхъ началъ растенія, между тѣмъ, какъ перегнанныя ароматныя воды содержатъ, кромѣ этихъ нерастворимыхъ эѳирныхъ маслъ, по всей вѣроятности, еще растворимыя составныя начала, которыя по порядку вещей не могутъ быть добываемы при приготовленіи эѳирнаго масла. Въ виду этого,

нельзя допустить своевольное замѣненіе оффицинальной перегнанной воды, приготовленною ex tempore растворѐіемъ эѳирнаго масла.

Свѣжеприготовленныя перегнанныя воды имѣютъ свойственный запахъ, имѣющій причиною будто образованіе незначительнаго количества озона во время перегонки. Для удаленія запаха оставляютъ воду на нѣсколько дней при обыкновенной температурѣ въ не плотно закрытой стклянкѣ. Съ этимъ запахомъ нельзя смѣшивать запаха, который называется затхлымъ, и происходитъ отъ того, что перегонкѣ былъ подвергнутъ заплѣсневѣлый, сырой матеріалъ или отъ того, что грязный перегонный аппаратъ имѣлъ уже подобный запахъ.

Слизистыя и слишкомъ мутныя воды не годятся. Послѣднее предписаніе слѣдуетъ понимать такъ, что хотя и слизистая вода не допускается къ употребленію, но нѣкоторыя хлопья въ водѣ не имѣютъ значенія, если послѣдняя въ остальномъ соотвѣтствуетъ всѣмъ требованіямъ доброкачественности. То же самое относится къ второму требованію. Незначительная муть допускается, но передъ отпускомъ воду слѣдуетъ профильтровать, т. е. освободить отъ нерастворенныхъ летучихъ веществъ или незначительныхъ осадковъ. Фильтрованіе производится при обыкновенной температурѣ сквозь предварительно смоченную пропускную бумагу.—Требованіе, чтобы вода не измѣнялась при взбалтываніи съ сѣроводородомъ, имѣетъ въ виду опредѣлить присутствіе мѣди, такъ какъ на олово, находящееся, впрочемъ, почти въ каждой перегнанной водѣ, при этомъ не обращается вниманія.

Сохраненіе. О наилучшемъ способѣ сохраненія перегнанныхъ водъ мнѣнія расходятся. Одни считаютъ выгоднымъ охраненіе отъ дѣйствія воздуха, другіе предпочитаютъ ограниченный доступъ послѣдняго. Наилучшимъ, пожалуй, будетъ, легко портящіяся воды сохранять въ совершенно наполненныхъ стклянкахъ, отъ дѣйствія свѣта и воздуха, въ сухомъ мѣстѣ, температура котораго не опускается ниже 15° C.

Такъ какъ манипуляція перегонки теперь въ болѣе или менѣе значительной степени связана съ такъ наз. паровымъ аппаратомъ, то считаемъ умѣстнымъ, присовокупить здѣсь нѣсколько замѣчаній объ этой важной части фармацевтической лабораторіи.

Паровые аппараты.

Еще въ началѣ текущаго столѣтія требовались въ фармацевтической лабораторіи для различныхъ операцій перегонки и другихъ подобныхъ работъ многочисленные аппараты: для перегонки служилъ перегонный кубъ, назначенный исключительно для послѣдней цѣли, между тѣмъ какъ декокты и проч. приготовлялись въ особенномъ декоктномъ аппаратѣ. Въ началѣ текущаго столѣтія аптекарь Johann Beindorf въ Франкфуртѣ на Майнѣ († 1833) попытался устроить въ такъ наз. „паровомъ аппаратѣ“ универсальный приборъ, цѣль котораго была сдѣлать возможнымъ производить бо́льшую часть работъ, встрѣчающихся въ аптечной лабораторіи.

Въ первоначальномъ своемъ состояніи аппаратъ Beindorf'a представлялся въ видѣ болѣе или менѣе объемистаго водянаго котла изъ мѣди съ прикрѣпленной на послѣднемъ оловянною, а впослѣдствіи латунною плитою съ отверстіями, для вставленія оловяннаго перегоннаго куба и инфундирокъ или, при надобности, мѣднаго чайника. Котелъ вмазывался въ печку и соединялся съ охладительнымъ аппаратомъ посредствомъ особаго приспособленія такъ, что перегонку можно было производить непосредственно изъ котла или изъ вставленнаго въ котелъ перегоннаго куба, смотря по надобности.

Подобнаго рода аппараты соотвѣтствовали всѣмъ тогдашнимъ требованіямъ на столько, что они нашли всеобщее распространеніе и въ послѣдствіи служили основаніемъ изобрѣтательности для всѣхъ фабрикантовъ, заинтересованныхъ въ усовершенствованіи фармацевтическимъ аппаратовъ.

По мѣрѣ возрастанія требованій, предъявляемыхъ фармаціею къ производительности своихъ аппаратовъ, стали обнаруживаться недостатки простаго бейндорфскаго аппарата съ возрастающею чувствительностью, такъ что въ теченіе времени явился цѣлый рядъ усовершенствованій. Примѣняемые въ настоящее время аппараты отличаются отъ первобытнаго бейндорфскаго аппарата не только своимъ наружнымъ видомъ, но они подвергнуты даже значительнымъ принципіальнымъ измѣненіямъ.

Главные недостатки перваго бейндорфскаго аппарата, которые очень скоро стали обнаруживаться, были тѣ, что температура свободныхъ водяныхъ паровъ оказалась недостаточно высокою для различныхъ операцій и что приспособленія для сгущенія паровъ не соотвѣтствовали дѣйствительной надобности. По мѣрѣ возрастанія потребности въ перегнанной водѣ, оказалось, что пары не поступаютъ съ достаточною силою въ охладительную трубу, вслѣдствіе чего перегонка оказалась слишкомъ слабою. Затѣмъ не было возможности столь слабыми парами проходить сквозь слой растительнаго матеріала въ оловянномъ кубѣ, такъ что многія перегоночныя операціи оставались неполными. Въ виду всего этого находчивые фабриканты поставили себѣ задачею, составлять аппараты съ парами высокаго давленія, потому что этимъ 1) получается возможность достигнуть болѣе высокой температуры и 2) пары пріобрѣтаютъ достаточную силу для всѣхъ операцій перегонки или даже для примѣненія ихъ въ другомъ мѣстѣ, находящемся въ значительномъ разстояніи отъ пароваго аппарата.

Для достиженія указанной цѣли были примѣнены различные способы, основанные всѣ на томъ, что вставныя части бейндорфскаго аппарата были плотно прикрѣплены къ латунной плитѣ, такъ какъ въ противномъ случаѣ онѣ не были въ состояніи противостоять давленію паровъ. Но это усовершенствованіе потребовало столь сложныхъ манипуляцій и придавало аппаратамъ столь неуклюжій видъ, что оно очень трудно нашло распространеніе. E. A. Lentz въ Берлинѣ по этому оставилъ указанный принципъ, отдѣляя всѣ составныя части аппарата отъ внутренняго помѣщенія котла особыми гильзами, плотно прикрѣпленными къ латунной плитѣ. Въ эти гильзы пары впускались по надобности посредствомъ маленькихъ клапановъ и кранovъ. Подобные аппараты, какъ усовершенствованные бейндорфскіе, оказались, очень практичными, но въ виду своей болѣе сложной конструкціи и болѣе значительнаго количества металла, потребнаго для постройки ихъ, оказались дороже старыхъ. Стараясь превратить старые бейндорфскіе аппараты въ таковые съ парами высокаго давленія, упомянутая фирма взяла въ 1881 г. привилегію на приспособленіе ко всѣмъ вставнымъ частямъ аппарата, служащее для укрѣпленія послѣднихъ такъ, чтобы получилась возможность, имѣть въ аппаратѣ давленіе паровъ, достаточное почти для всѣхъ встрѣчающихся въ аптечной лабораторіи работъ, при чемъ вставныя части не поднимаются парами; такимъ образомъ непроизводительная трата пара устраняется. Такое же приспособленіе получаютъ и аппараты съ гильзами и такъ какъ при томъ еще обращено должное вниманіе на болѣе полное охлажденіе паровъ посредствомъ удлиненія охладительной трубы [1]), то

---

[1]) На усовершенствованіе охладительнаго аппарата было раньше обращено слишкомъ мало вниманія, потому что при слабомъ развитіи паровъ въ старомъ аппаратѣ послѣдніе сгущались съ легкостью. При новыхъ аппаратахъ охлажденіе паровъ требуетъ болѣе значительныхъ стараній, по этому не только охладительная труба взята длиннѣе, но и охладительные цилиндры устроены болѣе цѣлесообразно, чтобы пары при проходѣ черезъ холодильникъ постоянно могли имѣть прикосновеніе со свѣже-охлажденными мѣстами.

Разумѣется, что количество требуемой охладительной воды зависитъ отъ количества ожидаемаго перегона, но разница заключается въ томъ, оставляетъ-ли охладительная вода аппаратъ только въ тепломъ состояніи или была-ли на самомъ дѣлѣ примѣнена для охлажденія каждая отдѣльная частица воды, потому что послѣднимъ обстоятельствомъ достигается уменьшеніе стоимости охладительной воды. При цѣлесообразномъ устройствѣ охладительная вода оставляетъ холодильникъ при значительно высокой температурѣ, изъ чего получается для всего аппарата та выгода, что горячею водою можно пользоваться для наполненія пароваго котла.

подобнымъ образомъ получается усовершенствованный бейндорфскій аппаратъ, соотвѣтствующій всѣмъ требованіямъ, предъявляемымъ въ общемъ къ хорошему паровому аппарату аптеки.

То, что требуется отъ хорошаго пароваго аппарата, заключается въ слѣдующемъ:

Аппаратъ долженъ содержать всѣ необходимыя части въ возможно удобномъ расположеніи, занимая при томъ возможно меньше мѣста, такъ какъ вопросъ о мѣстѣ аппарата обыкновенно является первымъ и существеннымъ.

Затѣмъ котелъ, изъ котораго перегоняется вода, долженъ быть по возможности защищенъ отъ загрязненія воды органическими веществами.

Далѣе, топка должна быть устроена такъ, чтобы получилась возможность легко затопить и скоро разогрѣть аппаратъ, при употребленіи обыкновеннаго топлива, т. е. дровъ или угля, кокса и проч. При этомъ должна быть достигаема возможно полная утилизація послѣдняго, такъ какъ при ежедневномъ пользованіи аппаратомъ даже самое незначительное сбереженіе топлива имѣетъ крупное значеніе. Поэтому требуется для аппарата возможно прочное устройство со стороны фабриканта, въ видѣ сильнаго дѣйствія на аппаратъ огня съ одной и давленія паровъ съ другой стороны при безпрерывномъ пользованіи имъ, такъ что и въ этомъ направленіи къ аппарату предъявляются требованія болѣе значительныя чѣмъ раньше. Наконецъ и внѣшній видъ долженъ удовлетворять болѣе изысканному вкусу и не слишкомъ отклоняться отъ требованій нашего времени относительно изящности.

Но не всегда имѣется дѣло только съ указанными условіями. Если, напр., при нововведеніяхъ не надо стѣсняться мѣстомъ и аппаратъ назначается для большой аптеки, то оказывается болѣе цѣлесообразнымъ отдѣльныя части аппарата, какъ паровикъ, перегонный, инфундирный или декоктный аппараты не соединять въ одно мѣсто, но установлять ихъ отдѣльно одинъ отъ другого.

Во-первыхъ, оказывается неудобною четырехугольная форма для пароваго котла съ парами высокаго давленія, обусловленная латунною плитою, такъ какъ плоскія стѣнки гораздо менѣе способны выдержать большое давленіе, въ сравненіи съ цилиндрическими. Затѣмъ дѣлается затруднительнымъ вниманіе и вставленіе чашекъ или перегоннаго куба, которые въ такомъ случаѣ обыкновенно бываютъ велики и неуклюжей формы и въ виду обширныхъ размѣровъ печки дѣлаются трудно доступными. Если паровой котелъ находится отдѣльно отъ другихъ аппаратовъ, то его можно построить для полученія паровъ любаго давленія, между тѣмъ какъ выпарительный и перегонный аппараты легко помѣщаются одинъ съ другимъ рядомъ. Подобный аппаратъ отличается еще тѣмъ преимуществомъ, что онъ не требуетъ лишнихъ паровъ для нагрѣванія большой латунной плиты и остальныхъ металлическихъ частей (если аппаратъ требуется, напр., исключительно для перегонки), что всегда связано съ тратою времени и топлива, которая дѣлается тѣмъ чувствительнѣе, чѣмъ обширнѣе аппаратъ, хотя и не лишено практическаго значенія, оставить декоктный аппаратъ при самомъ паровомъ котлѣ, такъ какъ при этомъ является возможность пользоваться верхнею частью послѣдняго. Такіе аппараты до сихъ поръ удовлетворяли всѣмъ предъявленнымъ къ нимъ требованіямъ, но изъ выше сказаннаго выходитъ, что при устройствѣ аптечной лабораторіи въ болѣе обширныхъ размѣрахъ самымъ выгоднымъ оказывается тотъ способъ, при которомъ паровой котелъ стоитъ совершенно отдѣльно отъ другихъ аппаратовъ и обладаетъ столь прочною конструкціею, что въ немъ получаются пары желаемой силы, въ скоромъ времени и при небольшой тратѣ топлива. Въ подобномъ котлѣ имѣется запасъ паровъ въ такомъ количествѣ, что посредствомъ обыкновенныхъ трубъ ихъ можно провести ко всѣмъ остальнымъ частямъ аппарата, для выпариванія, перегонки или для нагрѣванія сушильнаго шкафа. Подобныя сооруженія существуютъ и функціонируютъ съ успѣхомъ во многихъ большихъ аптекахъ и распространяются все болѣе и болѣе. Упругость паровъ въ котлѣ доходитъ обыкновенно до $1^1/_2$—2 атмосфернаго давленія, между тѣмъ какъ при аппаратахъ старой конструкціи подъ словомъ „пары высокаго давленія“ слѣдуетъ подразумѣвать, если много, $^1/_4$ атмосфернаго давленія. Для обыкновенныхъ лабораторныхъ работъ, т. е. для выпариванія, приготовленія декоктовъ и настоевъ, также и для перегонки воды достаточна сила паровъ, не превышающая $^1/_8$ атмосфернаго давленія, но она недостаточна, если при болѣе обширномъ устройствѣ требуется бо́льшее количество паровъ или послѣдніе назначаются для варки жидкостей. Для полученія болѣе высокаго давленія не требуется при томъ больше топлива, такъ какъ послѣ достиженія точки кипѣнія требуется уже не много тепла для поддерживанія высокаго давленія, а затѣмъ и паровой котелъ устроенъ такъ, что допускаетъ болѣе полную утилизацію топлива, чѣмъ это возможно при обыкновенныхъ аппаратахъ. Если изъ выше сказаннаго выходитъ, что устройство для полученія паровъ высокаго давленія изъ особаго па-

роваго котла выгодно во всѣхъ отношеніяхъ, то пріобрѣтеніе отдѣльнаго пароваго котла при устройствѣ новой лабораторіи является понятнымъ само собою, если пары должны служить еще для другихъ цѣлей, напр.: для отопленія помѣщенія, нагрѣванія воды для ваннъ и проч. что, разумѣется, невозможно при аппаратахъ старой конструкціи.

Изъ выше сказаннаго выходитъ, что при выборѣ подходящаго аппарата слѣдуетъ руководствоваться различными соображеніями. Но въ общемъ все таки повторяются извѣстныя условія, вслѣдствіе чего мы здѣсь помѣщаемъ краткое описаніе болѣе употребительныхъ теперь паровыхъ аппаратовъ, конструкція которыхъ заслуживаетъ полнаго вниманія.

А. Простой паровой аппаратъ для аптекъ съ оборотомъ до 15,000 рублей.

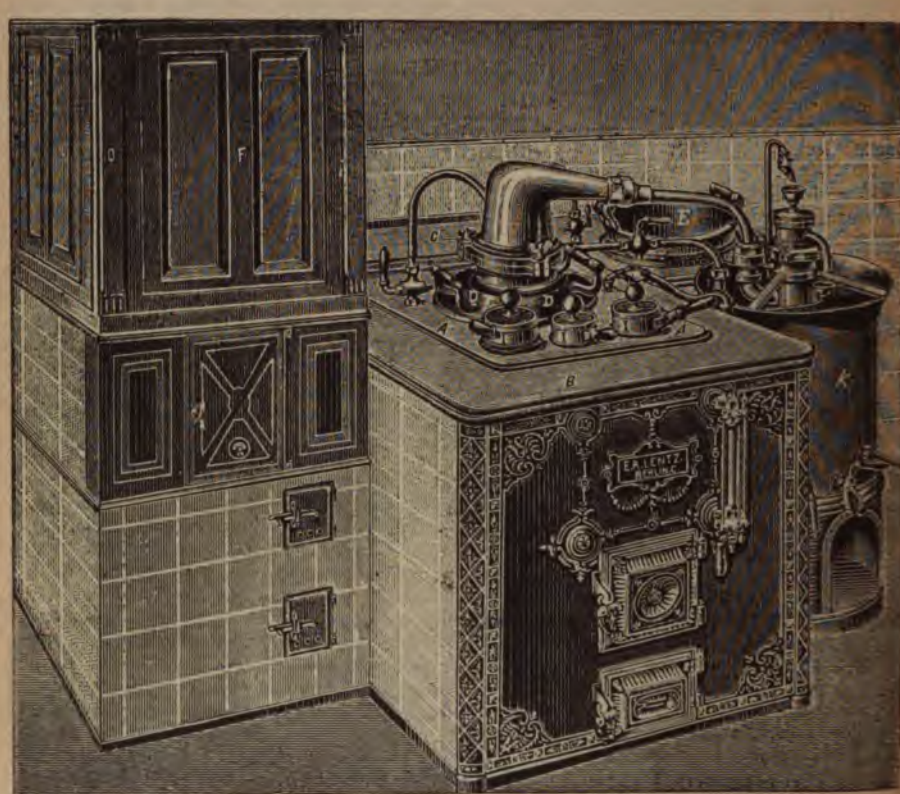


Рис. 67. А. Простой паровой аппаратъ для аптекъ съ оборотомъ до 15,000 рублей.

Усовершенствованный бейндорфскій аппаратъ для паровъ высокаго давленія или изображенный на рис. 67 болѣе простой аппаратъ въ большинствѣ такихъ случаевъ совершенно достаточенъ; при скромныхъ требованіяхъ можно даже довольствоваться еще болѣе простымъ аппаратомъ. При отсутствіи гильзъ аппаратъ долженъ имѣть особое приспособленіе для прикрѣпленія вставныхъ частей аппарата къ латунной плитѣ, чтобы онѣ не стучали подъ дѣйствіемъ паровъ и чтобы имѣлась возможность, при надобности пользоваться хоть незначительнымъ запасовъ паровъ. Затворъ Lentz'a, понятный изъ приложенныхъ здѣсь рисунковъ, оказался превосходнымъ во всѣхъ отношеніяхъ. Онъ находится внутри плиты, невидимъ снаружи и допускаетъ вставленіе и вынманіе сосудовъ такъ же легко и удобно, какъ прежде. Легкое движеніе въ сторону замыкаетъ и отпираетъ затворъ. Въ самой простой формѣ такой усовершенствованный бейндорфскій аппаратъ состоитъ изъ четырехугольнаго

мѣднаго котла, емкости около 90 литровъ, съ крѣпкою, приклёпанною латунною плитою A, вставленною въ чугунную рамку B, покрывающую печь. Чугунная рамка, имѣетъ съ находящеюся позади песчаною банею C, имѣетъ въ длину 1.200 mm. и въ ширину 880 mm. Печь отстоитъ отъ стѣны, слѣдовательно, на 1.200 mm. и снабжена впереди чугунною доскою съ двумя дверцами для печки и зольника.

Въ латунной плитѣ находится большое отверстіе для переговнаго куба D, и три отверстія для инфундирокъ J.

Холодильная бочка сдѣлана изъ мѣди, внутри вылужена, съ мѣдными охладительными цилиндрами и змѣевикомъ для полученія перегнанной воды отдѣльно.

Позади холодильной бочки, на одинаковой высотѣ съ послѣднею находится выпарительный аппаратъ E, состоящій изъ мѣднаго котла съ двойными стѣнками и мѣднымъ замыкательнымъ кольцомъ и находящійся въ чугунномъ станкѣ. На другой сторонѣ аппарата помѣщается сушильный шкафъ F, на желѣзной плитѣ, размѣровъ 800 mm.×600 mm., отапливаемый или отдѣльною топкою или посредствомъ топки парового аппарата. Шкафъ состоитъ изъ такъ наз. дигесторія, изъ желѣза и

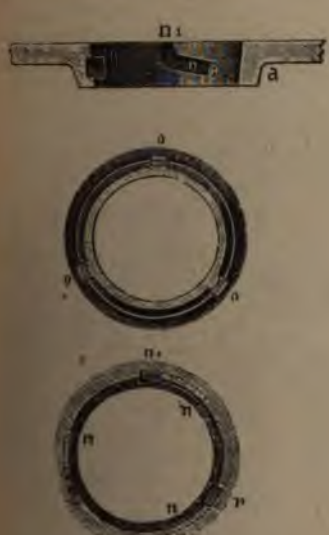


Рис. 68. Затворъ Lentz'a къ вставнымъ частямъ парового аппарата.

Рис. 69.

кирпичей и верхняго деревяннаго шкафа съ сѣтчатыми рамками. Стѣны всего аппарата покрываются обыкновенно изразцами.

Къ этому аппарату прилагаются:

1 оловянный перегонный кубъ, 20 литровъ емкости,
3 инфундирки, 750—300—400 g.
2 вставныхъ котла изъ олова, 8 и 2 литра емкости,
2 „ „ „ мѣди, 8 и 2 литра емкости,
2 фарфоровыя чашки,
1 фарфоровая инфундирка,
3 мѣдныя крышки и 1 гнѣздо латунныхъ вставныхъ колецъ.

Всѣ металлическіе вставные сосуды снабжены затворомъ Lentz'a, такъ что получается извѣстное давленіе паровъ.

Цѣна аппарата за исключеніемъ сушильнаго шкафа и печной работы, равняется приблизительно 570 руб. Сушильный шкафъ стоитъ около 100 рублей.

Количество потребнаго топлива зависитъ отъ рода послѣдняго и отъ внимательности работника. Въ общемъ можно считать отъ 15 до 25 kg хорошаго каменнаго угля на день. Производительность, т. е. количество получаемой перегнанной

воды, также бываетъ различна. Аппаратъ даетъ, самое большое, 50 литровъ воды въ день. Но здѣсь слѣдуетъ замѣтить, что бо́льшая часть водяныхъ паровъ вовсе не выходитъ изъ аппарата, а безпрерывно сгущается на металлическихъ стѣнкахъ послѣдняго [1]). При помощи описаннаго аппарата можно произвести слѣдующія работы: выпариваніе, приготовленіе декоктовъ и настоевъ, приготовленіе перегнанной воды и ароматныхъ водъ. Даже горькоминдальную воду въ немъ не трудно приготовлять, такъ какъ посредствомъ описаннаго затвора получается возможность, произвести достаточное давленіе для того, чтобы пары могли пройти сквозь слой жидкости въ вставномъ перегонномъ кубѣ. Для варки сироповъ и пластырей давленія паровъ недостаточно.

B. Аппаратъ съ отдѣльнымъ паровымъ котломъ для аптекъ съ оборотомъ въ 15—30,000 рублей. Здѣсь слѣдовало бы пользоваться исключительно аппаратомъ съ парами высокаго давленія, дающимъ возможность, посредствомъ особаго паровика, во всякое время имѣть пары въ достаточномъ количествѣ. Если желаютъ, въ случаѣ недостатка мѣста или чтобы имѣть дешевый аппаратъ,

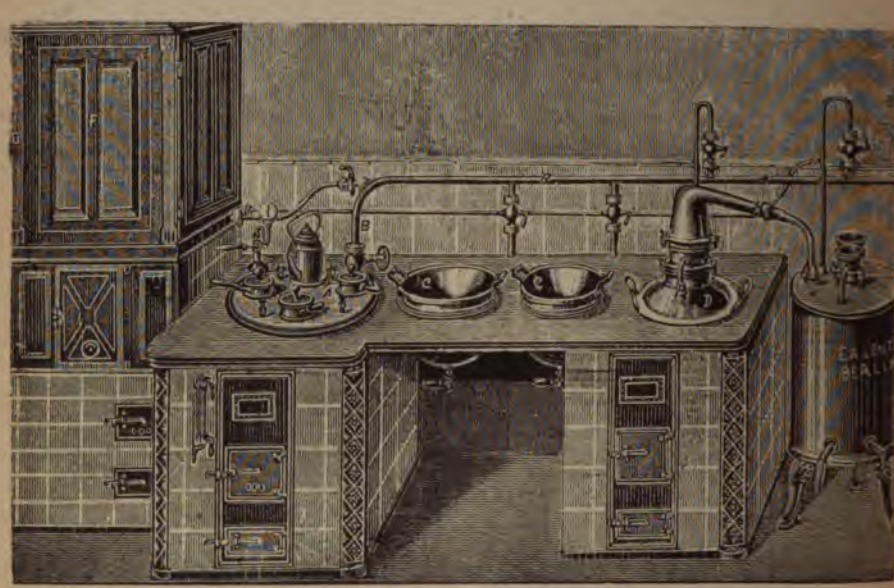


Рис. 70. B. Паровой аппаратъ съ отдѣльнымъ паровымъ котломъ для аптекъ съ оборотомъ въ 15—30,000 рублей.

соединить паровикъ съ декоктнымъ аппаратомъ, то рекомендуется изображенный на рис. 70 аппаратъ B.

Послѣдній состоитъ изъ самостоятельнаго, солидной конструкціи, цилиндрическаго пароваго котла, около 100 литровъ емкости, на который плотно навинчена латунная декоктная плита A. Послѣдняя имѣетъ 4 отверстія для 3 инфундирокъ и чайника. Она снабжена гильзами и принадлежащими къ нимъ паровыми клапанами, отдѣляющими сосуды отъ внутренности котла, затѣмъ предохранительнымъ клапаномъ и манометромъ. Латунная плита въ свою очередь, при четырехугольныхъ аппаратахъ вставлена въ чугунную рамку, къ которой примыкаетъ одинъ или два выпарительныхъ аппарата C, около 370 mm. поперечнаго размѣра и мѣдный перегонный кубъ D, также въ чугунной рамкѣ. Находящаяся рядомъ съ послѣднимъ холодильная бочка сдѣлана изъ мѣди съ оловянными охладительными цилиндрами и длинною оловянною змѣеобразною трубою для отдѣльнаго полученія перегнанной воды. Рядомъ съ паро-

[1]) Такъ какъ въ городахъ, гдѣ надо пользоваться водопроводною водою, желательно по возможности сократить трату послѣдней, то отъ послѣдняго обстоятельства зависитъ также и количество перегона.

вымъ котломъ находится сушильный шкафъ F, нагрѣваемый или черезъ топку аппарата или отдѣльною топкою. Сверхъ того нагрѣвается деревянный шкафъ посредствомъ змѣевидной паровой трубы, находящейся въ нижней части его. Отъ пароваго котла ведетъ паровая труба B, вдоль стѣны, съ необходимыми клапанами или кранами и соединительными трубами къ выпарительнымъ аппаратамъ C, перегонному кубу D, холодильнику и сушильному шкафу. Отъ послѣдняго сгущенная вода течетъ въ холодильный змѣевикъ.

Печки для пароваго котла и перегоннаго куба покрыты изразцами и снабжены впереди чугунными досками съ дверцами для топки и для зольника [1]).

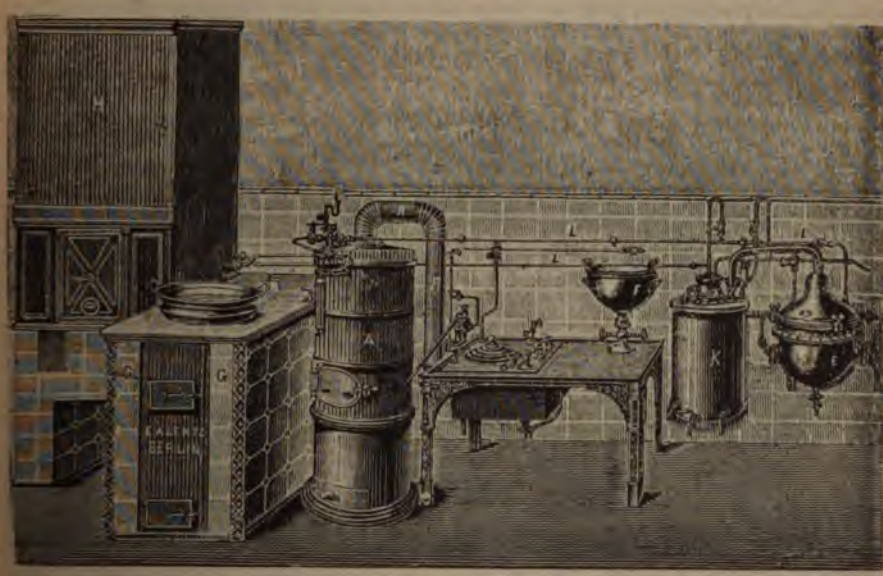


Рис. 71. C. Паровой аппаратъ съ отдѣльнымъ паровымъ котломъ, съ парами $1^1/_2$—2 атмосфернаго давленія, для аптекъ съ оборотомъ въ 30,000 рублей и болѣе.

Къ такому аппарату обыкновенно прилагаются:

3 инфундирки изъ олова, 1,000—5,00—4,00 g. емкости,
1 оловянный вставной кубъ, входящій въ шейку мѣднаго перегоннаго куба,
2 оловянныхъ котла, 14 и 5 литровъ емкости,
2 фарфоровыя чашки,
1 фарфоровая инфундирка,
1 мѣдный чайникъ, гильза котораго отвинчивается,
1 гнѣздо латунныхъ вставныхъ колецъ и 3 крышки.

Аппаратъ имѣетъ въ длину (безъ сушильнаго шкафа) около 3 метровъ при двухъ, 2,6 метра—при 1 выпарительномъ котлѣ.

Цѣна безъ сушильнаго шкафа отъ 900 до 1000 рублей.

Топлива требуется въ общемъ не болѣе, чѣмъ при усовершенствованныхъ бейндорфскихъ аппаратахъ, но производительность его значительно превышаетъ первые. Можно получить отъ 80 до 100 литровъ перегнанной воды въ день.

На этомъ аппаратѣ производятся съ легкостью всѣ фармацевтическія работы, можетъ быть за исключеніемъ варки сироповъ и пластырей. Горькоминдальная вода перегоняется безъ препятствій. Для приготовленія сироповъ и пластырей обыкновенно недостаточно давленія, а также количества паровъ.

---

[1]) Перегонный кубъ можно помѣстить, вмѣсто кирпичной, въ желѣзную печь, занимающую еще менѣе мѣста.

C. Паровой аппаратъ съ отдѣльнымъ паровымъ котломъ, съ парами $1^1/_2$ — 2 атмосфернаго давленія, для аптекъ съ оборотомъ въ 30,000 рублей и болѣе. Такъ какъ послѣдняго рода устройства найдутъ мѣсто преимущественно въ аптекахъ большихъ городовъ, гдѣ можно предполагать существованіе водопроводовъ, то оказывается наилучшимъ болѣе обширный аппаратъ съ отдѣльнымъ паровымъ котломъ, доставляющій пары высокаго давленія, съ паровымъ перегоннымъ кубомъ, котломъ для варки и, при возможности, съ приспособленіемъ для производства операцій въ безвоздушномъ пространствѣ (вакуумѣ), потому что при подобномъ устройствѣ имѣется при давленіи въ паровомъ котлѣ до $1^1/_2$—2 атмосферъ довольно высокая температура (115 — 120°), достаточная для всѣхъ могущихъ встрѣтиться работъ во всѣхъ частяхъ аппарата, даже въ болѣе отдаленныхъ отъ паровика. Въ послѣднее время понравилась конструкція аппарата, изображеннаго на рис. 71, вслѣдствіе его практичнаго устройства и красивой наружности.

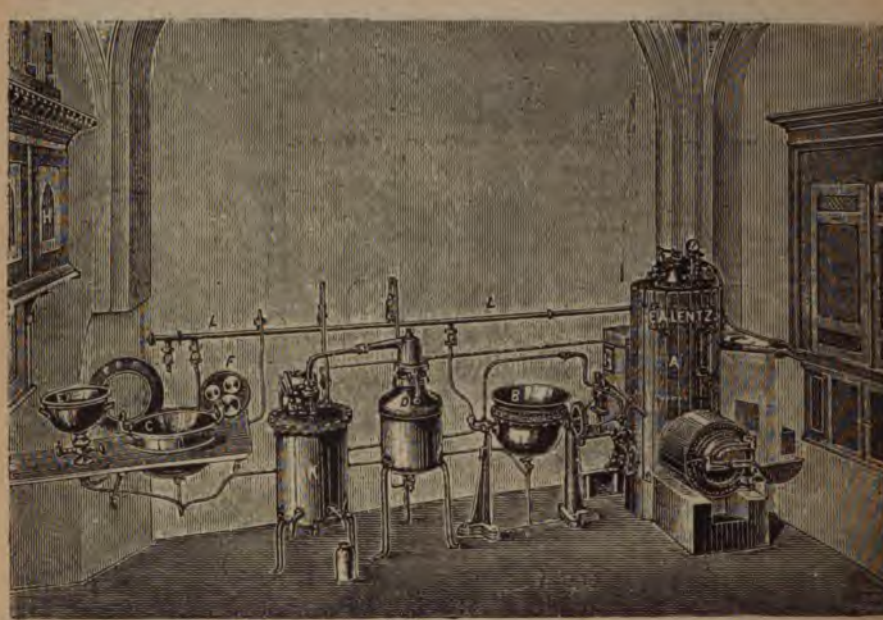


Рис. 72. D. Паровой аппаратъ съ отдѣльнымъ паровымъ котломъ, съ парами $1^1/_2$—2 атмосфернаго давленія. Для большихъ аптекъ.

Мѣдный паровой кубъ A, около 200 литровъ емкости, снабженъ всѣми необходимыми по закону приспособленіями, онъ находится на желѣзной печкѣ и отапливается изнутри. Чтобы задерживать излученіе тепла, котелъ покрывается особою предохранительною массою и волнистою жестью. Для болѣе успѣшнаго превращенія воды въ пары внутри котла находится огневая коробка, съ огневыми трубами. Огневые газы проводятся черезъ трубу R непосредственно въ дымовую трубу или подъ сушильный шкафъ. Паровой котелъ не требуетъ, значитъ, больше мѣста, чѣмъ обыкновенная круглая желѣзная печь, чему соотвѣтствуетъ также и количество потребнаго топлива. Давленіе паровъ опредѣляется въ 2 атмосферы, такъ что дѣлается возможнымъ также и варка пластырей, сироповъ и проч. Въ виду этого имѣется особый котелъ для варки, устроенный такъ, что въ соединеніи со шлемомъ онъ можетъ служить, какъ перегонный кубъ. Котелъ выложенъ оловомъ и вертится на шарнирахъ, прикрѣпленныхъ къ стѣнѣ. Равнымъ же образомъ принадлежащая къ аппарату холодильная бочка находится на прикрѣпленныхъ къ стѣнѣ кронштейнахъ, такъ что подъ аппаратомъ имѣется свободное мѣсто, что очень важно въ томъ отношеніи, что полъ всегда можно держать въ чистотѣ. Выварочный котелъ соединенъ посредствомъ сальника съ общею паровою трубою L, такъ что при поворачиваніи котла доступъ паровъ не прекращается, что очень важно при опорожненіи котла.

Кромѣ того къ описываемому устройству принадлежитъ чугунный столъ, длиною 1,300 mm., шириною 700 mm. и вышиною 800 mm., въ который вставленъ паровой инфундирный и выпарительный аппаратъ, съ латунною плитою, содержащею 1 большое и 3 маленькихъ отверстія. На столѣ находится еще небольшой выварочный котелъ F, на ножкѣ съ паровымъ краномъ.

Къ ножкѣ можно приставить еще выпарительную воронку, которая, въ соединеніи съ фарфоровою чашкою, стекляннымъ колоколомъ и водолучистымъ воздушнымъ насосомъ можетъ служить, какъ вакуумаппаратъ.

Стоитъ такой аппаратъ около 1,500 руб. Разумѣется, что его можно пополнять прибавленіемъ отдѣльной печки G и сушильнаго шкафа H, какъ видно на рисункѣ. На подобномъ аппаратѣ исполняются всѣ фармацевтическія работы быстро и удобно. Очень легко приготовляются въ выварочномъ котлѣ пластыри и сиропы, такъ какъ изъ паровато котла получается необходимое количество паровъ при достаточно высокомъ давленіи.

D. Еще *болѣе обширное устройство подобнаго рода* изображено на рис. 72 и стоитъ около 1,700 рублей, при чемъ, разумѣется, слѣдуетъ принять во вниманіе, что согласно мѣстнымъ условіямъ и личнымъ желаніямъ могутъ быть допущены различныя измѣненія въ числѣ и величинѣ изображенныхъ на рисункѣ отдѣльныхъ частей аппарата.

Сверхъ того въ послѣднее время поступаетъ въ употребленіе такое количество различныхъ вспогательныхъ аппаратовъ для фармацевтической лабораторіи, къ которымъ принадлежатъ преимущественно различнаго рода *мѣшалки*, приводимыя въ дѣйствіе водою или механическою силою, что описанныя здѣсь устройства могутъ служить только нормою и что при выборѣ новаго пароваго аппарата необходимо вступить въ непосредственное отношеніе съ фабрикантомъ, пользуясь опытностью и совѣтомъ котораго легко избѣжать множества ошибокъ и непроизводительныхъ тратъ.

Сушильный шкафъ. Прибавляя здѣсь нѣсколько словъ о сушильныхъ шкафахъ, слѣдуетъ упомянуть, что различаютъ сушильные шкафы съ прямымъ отопленіемъ отъ таковыхъ, которые нагрѣваются парами. Раньше пользовались только воздухомъ, нагрѣваемымъ надъ чугунною плитою, служащей подкладкою для шкафа. Нагрѣваніе парами отличается отъ перваго тѣмъ, что достигается не только болѣе равномѣрная температура, но и нагрѣтый воздухъ не загрязняется летучею пылью, что раньше оказалось неизбѣжнымъ при раскаленіи чугунной плиты. Но такъ какъ не лишено значенія пользованіе отходящими изъ подъ пароваго котла огневыми газами, то въ послѣднее время придавали сушильному шкафу слѣдующую, очень практичную форму, тѣмъ болѣе, что, при полной утилизаціи пламени въ аппаратѣ, отходящіе огневые газы имѣютъ значительно низшую температуру. Послѣдніе поступаютъ подъ нижнюю чугунную плиту, надъ которой находится пространство, около 520 mm. вышины (такъ наз. *дигесторій*), образуемое стѣнками изъ кирпича и желѣза и покрытое сверху желѣзною, но продырявленною плитою. На послѣднюю опирается внизу открытый деревянный шкафъ съ 7 рамками (или 14, если шкафъ имѣетъ двойныя дверцы), которыя расположены такъ, что согрѣтый воздухъ проходитъ между ними изгибами. Подъ деревяннымъ шкафомъ находится змѣеобразная паровая труба, такъ что имѣется возможность, нагрѣвать шкафъ или парами или горячимъ воздухомъ, или одновременно тѣмъ и другими. Возвращающіеся изъ змѣеобразной трубы пары сгущаются въ холодильникѣ и даютъ перегнанную воду.

Клапаны. Относительно *приспособленій*, назначенныхъ *для регулированія* выходящихъ изъ паровика *паровъ* при новыхъ паровыхъ аппаратахъ, слѣдуетъ прибавить, что раньше употребляемые краны почти совсѣмъ вытѣснены клапанами, что имѣетъ причиною болѣе высокое давленіе паровъ, которому краны не способны противодѣйствовать столь совершенно, какъ клапаны. Послѣдніе представляютъ дѣйствію паровъ значительно меньшую поверхность и, вслѣдствіе того, требуютъ менѣе частаго обновленія, чѣмъ краны. Сверхъ того клапаны оказываются болѣе практичными для проведеніе паровъ потому, что вслѣдствіе винтообразной формы клапановъ достигается болѣе точное регулированіе количества проходящихъ чрезъ нихъ паровъ. Краны предпочитаются тамъ, гдѣ требуется открывать или закрывать трубы, между тѣмъ какъ при пропусканіи паровъ, требующемъ регулированія, употребляются винтообразные клапаны.

Остается еще прибавить нѣсколько словъ объ *уходѣ за паровыми аппаратами*.

Что касается, прежде всего, усовершенствованныхъ *бейндорфскихъ* аппаратовъ, то при закладкѣ ихъ въ стѣну необходимо принимать къ свѣдѣнію:

а) мѣстныя полицейскія правила относительно мѣръ предосторожности отъ пожаровъ;

b) возможно раціональное пользованіе топливомъ и предохраненіе котла и заклепокъ отъ сгоранія.

Къ а) слѣдуетъ прибавить, что печки, если онѣ не имѣютъ плотной огнеупорной подкладки, отдѣляются отъ земли около 5-cm. высокимъ, свободнымъ пространствомъ, допускающимъ проходъ воздуха.

Колосники составляются изъ отдѣльныхъ брусковъ, что даетъ возможность замѣнять поврежденные новыми.

Огневые ходы, обходящіе котелъ и затѣмъ выходящіе въ дымовую трубу, должны быть устроены такъ, чтобы надъ ними, т. е. подъ верхнею желѣзною плитою, находились еще 2 слоя кирпичей, чтобы раскаленные газы не могли прикасаться къ котлу выше уровня воды. Въ стѣнѣ находятся отверстія въ соотвѣтствующихъ мѣстахъ, для чистки трубъ.

Для возможно полнаго сгоранія требуется сильная тяга. Поэтому огневые ходы не должны быть слишкомъ узки и при закладкѣ слѣдуетъ избѣгать слишкомъ крутыхъ поворотовъ.

При затапливаніи печки въ первый разъ послѣ закладки дѣйствуютъ съ осторожностью, чтобы стѣны успѣли медленно высохнуть. Водомѣрныя трубы тщательно обкладываются камнемъ, чтобы не пострадали отъ огня. Особенно верхняя труба, всегда наполненная паромъ, требуетъ тщательнаго вниманія. При пользованіи паровымъ аппаратомъ слѣдуетъ наблюдать за количествомъ воды въ водомѣрной трубѣ. Уровень воды никогда не долженъ опускаться такъ низко, чтобы стать незамѣтнымъ, потому что въ такомъ случаѣ стѣны аппарата могутъ прогорѣть [1]). Въ исправномъ дѣйствіи водоизмѣрителя работникъ убѣждается, открывая и закрывая краны.

Равнымъ же образомъ контролируется дѣйствіе предохранительнаго клапана, поднимая его по временамъ. Предохранительный клапанъ нельзя чистить порошкомъ или подобными веществами, лучше всего обтереть его масломъ.

Для чистки латунной плиты нельзя употреблять кислотъ, разрушающихъ металлъ. Цѣлесообразнѣе всего чистить металлическія части аппарата стеариновымъ масломъ и вѣнскою известью (порошокъ съ масломъ) и шерстяною тряпкою. Оловянныя инфундирки и проч. чистятся мѣломъ и спиртомъ. Чашки обтираются по временамъ мелкимъ порошкомъ пемзы и теплымъ растворомъ соды. Олово при томъ сохраняетъ чистую, блестящую поверхность.

Крашенныя желѣзныя части натираются разъ въ недѣлю олифою, что на долгое время сохраняетъ за ними чистый и свѣжій видъ. То же самое дѣлается и съ свѣжеочищенною латунною плитою. Эта простѣйшая операція предохраняетъ металлическія части отъ вліянія паровъ и попадающихъ на нихъ жидкостей.

По временамъ очищаютъ котелъ. Чистка ограничивается обыкновенно удаленіемъ накипи, приставшей къ стѣнкамъ котла столь плотно, что удаленіе его требуетъ извѣстной силы. При закрытыхъ аппаратахъ съ этой цѣлью удаляютъ гильзу, въ которую вставляется чайникъ и черезъ отверстіе рукою достигаютъ стѣнки котла.

---

[1]) Доливаніе воды въ котелъ при открытыхъ бейндорфскихъ аппаратахъ, не имѣющихъ приспособленія для паровъ высокаго давленія, производится простѣйшимъ образомъ, впуская въ котелъ нагрѣтую воду изъ охладительной бочки, для чего требуется только повернуть спеціально для того пристроенный кранъ. При закрытыхъ аппаратахъ соединяется водопускательный кранъ съ трубою водопровода, такъ что котелъ наполняютъ, открывая осторожно соединительный кранъ; гдѣ же не имѣется водопровода, наполненіе котла легко производится изъ поставленнаго въ возвышенное мѣсто резервуара, въ который вода накачивается при помощи насоса.

Для открытыхъ бейндорфскихъ аппаратовъ получается при этомъ та выгода, что можно съ удобствомъ наполнять котелъ подогрѣтою водою, что важно для поддержанія равномѣрной температуры и, сверхъ того, имѣетъ вліяніе на чистоту получаемой перегнанной воды. Но и при закрытыхъ аппаратахъ, получающихъ воду изъ водопровода или резервуара, находящагося въ возвышенномъ мѣстѣ, имѣется возможность устраивать особое приспособленіе, посредствомъ котораго горячая вода изъ холодильника можетъ быть примѣнена для наполненія котла, что достигается устройствомъ двойнаго крана. Но для этого необходимо, чтобы охладительная бочка была закрыта и въ состояніи выдерживать напоръ воды, обыкновенно довольно сильный, такъ какъ давленіе паровъ въ котлѣ можетъ подниматься до $^1/_3$ атмосферы, т. е. на 250 kg. при 360 mm. поперечнаго размѣра охладительной бочки. При доливаніи воды въ котелъ оказывается самымъ выгоднымъ, послѣднее производить медленно и постепенно, такъ какъ при прибавленіи, хотя и горячей воды, температура въ котлѣ всегда понижается и перегонка временно прекращается.

Изъ фабрикантовъ, занимающихся спеціально изготовленіемъ паровыхъ аппаратовъ, приводимъ здѣсь слѣдующихъ: за-границею G. Christ въ Берлинѣ, E. A. Lentz въ Берлинѣ, F. A. Wolff и Söhne въ Вѣнѣ. У насъ въ Россіи спеціально занимается этимъ производствомъ P. Ниппе, пріемникъ А. Эбергардъ въ С.-Петербургѣ, провѣрившій и сообщившій приблизительную стоимость изображенныхъ здѣсь аппаратовъ.

74. Aqua Amygdalarum amararum.

Вода горькаго миндаля. Bittermandelwasser. Eau d'amandes amères. Bitter almond water.

Rp. Seminum Amygdali amarorum grosso modo pulveratorum partes duodecim..... 12
Aquae communis circiter partes viginti..... .. 20
Spiritus Vini rectificatissimi 90% partes tres . 3
Aquae destillatae partes tres..... 3
Spiritus Vini rectificatissimi 90% partem unam 1

12 ч. крупно истолченаго горькаго миндаля выжимаютъ подъ прессомъ, безъ всякаго нагрѣванія, для полученія жирнаго масла, послѣ чего выжимки опять превращаютъ въ порошокъ и снова выжимаютъ масло. Затѣмъ выжимки (составляющія около 7 ч.) толкутся въ болѣе мелкій порошокъ, который смѣшиваютъ съ 20 ч. простой воды и оставляютъ въ объемистомъ паровомъ кубѣ, при обыкновенной температурѣ, на 5 часовъ. Потомъ медленно перегоняютъ, при надлежащемъ охлажденіи, девять частей горькоминдальной воды. Въ пріемникъ предварительно вливаютъ три части 90% спирта.

Послѣ этого опредѣляется крѣпость полученной горькоминдальной воды, съ цѣлью узнать, сколько чистой воды и спирта нужно прибавить къ ней, для полученія оффицинальной воды, содержащей 0,1% ціанистаго водорода, или въ 1000 ч. воды одну часть послѣдняго. Для этой цѣли служитъ смѣсь, состоящая изъ 3 ч. перегнанной воды и 1 ч. 90%-спирта.

Теоретическія замѣчанія. Введенная въ употребленіе въ началѣ текущаго столѣтія горькоминдальная вода представляла собою препаратъ очень различнаго состава, такъ какъ она, приготовленная даже по одному и тому же способу, получалась то прозрачною, то мутною, съ очень неопредѣленнымъ содержаніемъ ціанистаго водорода (синильной кислоты) и эѳирнаго горькоминдальнаго масла (бензойнаго алдегида). Существующая относительно даннаго препарата литература столь обильна, что здѣсь она не можетъ быть помѣщена даже въ самыхъ общихъ

чертахъ [1]). Но для болѣе легкаго пониманія слѣдующаго необходимо предпослать нѣсколько замѣчаній.

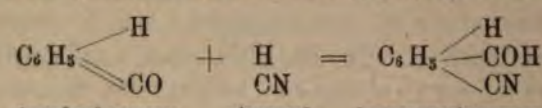
Горькій миндаль содержитъ около 3% амигдалина. Послѣдній принадлежитъ къ глюкозидамъ и распадается въ водномъ растворѣ при нагрѣваніи съ разведенными минеральными кислотами на ціанистый водородъ, бензойный альдегидъ и сахаръ:

$$\underset{\text{амигдалинъ}}{C_{21}H_{27}NO_{11}} + 2H_2O = \underset{\substack{\text{ціанистый}\\\text{водородъ}}}{HCN} + \underset{\substack{\text{бензойный}\\\text{альдегидъ}}}{C_6H_5CHO} + 2\underset{\text{сахаръ.}}{[C_6H_{12}O_6]}$$

Такъ же какъ минеральныя кислоты (при нагрѣваніи) дѣйствуютъ на амигдалинъ уже на холодѣ нѣкоторые ферменты. Къ подобнымъ ферментамъ принадлежитъ находящійся въ миндаляхъ (въ горькихъ и сладкихъ) эмульсинъ. Оба вещества, т. е. амигдалинъ и эмульсинъ, находятся рядомъ другъ съ другомъ въ горькихъ миндаляхъ, не производя никакого взаимнаго дѣйствія. Но при прибавленіи воды къ измельченнымъ горькимъ миндалямъ (или къ смѣси амигдалина съ эмульсиномъ) амигдалинъ расщепляется эмульсиномъ въ выше указанномъ видѣ. Энергичнѣе всего дѣйствуетъ эмульсинъ при 10—25° С.

Амигдалинъ и эмульсинъ растворяются въ водѣ. Водный растворъ амигдалина можно нагрѣвать, не подвергая его разложенію. Совершенно иначе относится эмульсинъ. И послѣдній растворяется въ водѣ, но такъ какъ онъ представляетъ собою бѣлковое вещество, то при нагрѣваніи его воднаго раствора выше 60° С. эмульсинъ свертывается и этимъ лишается способности расщеплять амигдалинъ.

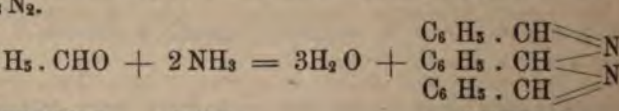
Дѣйствіемъ эмульсина на амигдалинъ въ смыслѣ выше приведеннаго уравненія образуется на самомъ дѣлѣ (рядомъ съ сахаромъ) бензойный альдегидъ и ціанистый водородъ, но только извѣстная часть двухъ указанныхъ веществъ при томъ является въ свободномъ состояніи, какъ свободный бензойный альдегидъ и свободный ціанистый водородъ; отчасти они образуютъ между собою соединеніе, бензальдегидціангидратъ, которое можно получить простымъ соединеніемъ бензойнаго алдегида и ціанистаго водорода (Feldhaus, Linde).



бензойный алдегидъ — ціанистый водородъ — бензальдегидціангидратъ.

Какъ бензойный алдегидъ, такъ и ціанистый водородъ могутъ подвергаться цѣлому ряду превращеній. Изъ ціанистаго водорода, напр., образуется амміакъ, соединяющійся съ неразложившимся ціанистымъ водородомъ въ ціанистый аммоній $CN.NH_4$.

На бензойный алдегидъ амміакъ дѣйствуетъ, образуя бензгидрамидъ $C_{21}H_{18}N_2$.

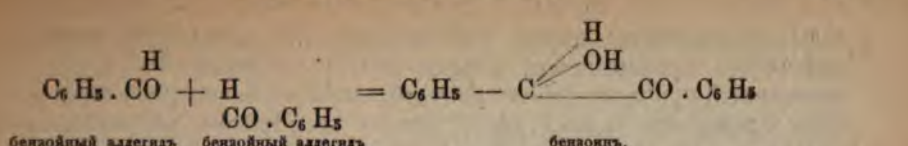


бензойный алдегидъ — амміакъ — бензгидрамидъ.

Далѣе, часть бензойнаго алдегида можетъ превращаться въ полимерный бензоинъ, который часто образуетъ въ горькоминдальной водѣ желтоватыя кристаллическія выдѣленія:

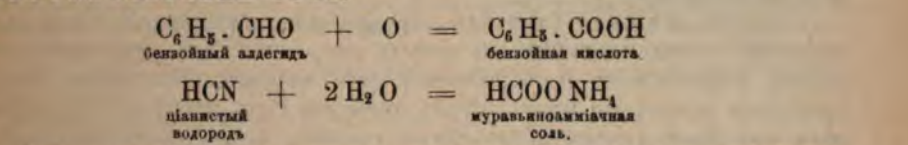
---

[1]) См. по этому поводу Feldhaus, Arch. Pharm. 1863 и Linde, Pharm. Centralhalle 1887.

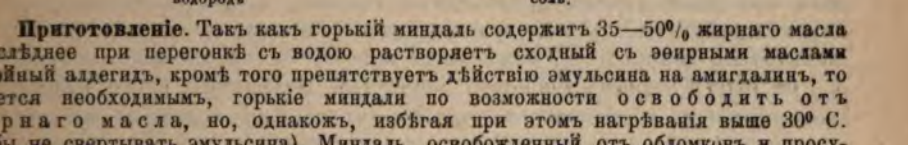


бензойный альдегидъ бензойный альдегидъ бензоинъ.

Наконецъ, бензойный альдегидъ можетъ подвергаться окисленію посредствомъ кислорода воздуха и превращаться въ бензойную кислоту; изъ ціанистаго водорода же можетъ образоваться муравьиноамміачная соль:



бензойный альдегидъ бензойная кислота



ціанистый водородъ муравьиноамміачная соль.

Приготовленіе. Такъ какъ горькій миндаль содержитъ 35—50% жирнаго масла и послѣднее при перегонкѣ съ водою растворяетъ сходный съ эѳирными маслами бензойный альдегидъ, кромѣ того препятствуетъ дѣйствію эмульсина на амигдалинъ, то является необходимымъ, горькіе миндали по возможности освободить отъ эѳирнаго масла, но, однакожъ, избѣгая при этомъ нагрѣванія выше 30° С. (чтобы не свертывать эмульсина). Миндаль, освобожденный отъ обломковъ и просушенный въ продолженіе нѣсколькихъ дней при 25—30° С. имѣетъ то преимущество, что онъ относительно легко превращается въ порошокъ и даетъ бо́льшее количество масла. Если миндальный порошокъ и прессъ не были нагрѣты выше 30° С. то этимъ исключается всякое химическое измѣненіе составныхъ частей горькаго миндаля (эмульсинъ). При выжиманіи непросушенныхъ миндалей въ холодное время года нагрѣваніе до 25—30° для достиженія средней температуры нельзя считать нарушеніемъ предписанія фармакопеи, не слѣдуетъ только превышать указанную выше температуру. Обломки миндалей, какъ содержащіе прогорклое масло, тщательно отбираются передъ выжиманіемъ, въ противномъ случаѣ въ перегонѣ получаются различныя кислоты съ непріятнымъ запахомъ.

Количество амигдалина въ горькихъ миндаляхъ колеблется между 2—3%, оно слѣдовательно, не всегда одинаково. Послѣдствіемъ этого является образованіе различнаго количества бензойнаго альдегида и ціанистаго водорода. Существующій въ торговлѣ подъ названіемъ персидскаго миндаля мелкій сортъ, а также и сѣмена персиковаго дерева содержатъ обыкновенно 3% амигдалина.—75 частей Placenta Amygdalarum amararum дрогистовъ соотвѣтствуютъ около 100 ч. хорошихъ, свѣжихъ горькихъ миндалей.

Для полученія изъ горькихъ миндалей наибольшаго количества ціанистаго водорода, является необходимымъ, освобожденныя по возможности отъ жирнаго масла двоекратнымъ выжиманіемъ миндальныя выжимки превратить въ мелкій порошокъ и послѣдній настаивать въ продолженіи 12 часовъ съ водою, возможно свободною отъ извести (лучше всего перегнанною). Этимъ дается возможность амигдалину вполнѣ раствориться и, во вторыхъ, достигается полное разложеніе послѣдняго эмульсиномъ.

Не безъ значенія на количество въ перегонѣ ціанистаго водорода оказывается качество употребляемой воды. Если послѣдняя содержитъ много углекальціевой соли, то можетъ образоваться съ одной частью ціанистаго водорода нелетучій ціанистый кальцій, если же въ водѣ находится углеамміачная соль, то образуется ціанистый аммоній; хотя улетучивающійся съ водяными парами, но присутствіе котораго въ перегонѣ нельзя считать желательнымъ.

Указанныя неудобства могутъ быть устранены отчасти тѣмъ, что къ водѣ прибавляютъ на каждый литръ 2 g. квасцовъ или 1,5 g. разведенной сѣрной кислоты или 2 g. фосфорной кислоты, разлагающія какъ углекальціевую, такъ и углеамміачную соли, но все таки будетъ выгоднѣе, вмѣсто простой воды брать перегнанную. Дальнѣйшею причиною потери ціанистаго водорода служитъ находящаяся всегда на стѣнкахъ перегоннаго куба окись мѣди, которая также образуетъ съ ціанистымъ водородомъ нелетучую ціанистую мѣдь, но въ послѣднемъ случаѣ приходится мириться съ подобною потерею.

Способъ фармакопеи. Преимуществомъ въ прописи фармакопеи надо считать то, что послѣдняя требуетъ перегонку горькоминдальной

воды посредствомъ паровъ, развиваемыхъ въ отдѣльномъ кубѣ, и что количество прибавляемаго спирта дѣлаетъ возможнымъ имѣть всегда прозрачный препаратъ. Часто употреблявшійся раньше способъ перегонки надъ открытымъ огнемъ даетъ только въ рѣдкихъ случаяхъ хорошій продуктъ, такъ какъ миндальная кашица всегда склонена пригорѣть и сильно пѣнится. Въ виду послѣдняго обстоятельства при перегонкѣ надъ открытымъ огнемъ всегда получается препаратъ, загрязненный пригорѣлыми веществами. Послѣднее неудобство устраняется при перегонкѣ водяными парами.

То же слѣдуетъ замѣтить относительно настаиванія миндальнаго порошка съ водою, передъ началомъ перегонки. Для разложенія амигдалина эмульсиномъ и образованія изъ перваго ціанистаго водорода требуется извѣстный промежутокъ времени. Если нагрѣваніе перегоняемаго матеріала будетъ произведено сейчасъ послѣ помѣщенія его въ перегонный кубъ, то получится съ достовѣрностью препаратъ, бѣдный ціанистымъ водородомъ, такъ какъ при 60° С. эмульсинъ свертывается и при этомъ теряетъ свойство фермента. Вслѣдствіе этого фармакопея предписываетъ настаивать порошокъ миндалей съ водою въ продолженіе 5 часовъ, чтобы дать время эмульсину произвести на амигдалинъ желаемое дѣйствіе. Что даже этотъ срокъ оказывается еще не совсѣмъ достаточнымъ, видно изъ цифръ, полученныхъ слѣдующими опытами:

На каждый опытъ было взято для перегонки по 3 kg. миндальнаго порошка и опредѣлено содержаніе ціанистаго водорода во всемъ количествѣ перегона. При этомъ получилось:

безъ настаиванія передъ перегонкою, длившейся 4 часа	:	2,598 g. HCN.
„ „ „ „ „ 8 часовъ:		3,888 g. „
послѣ 12 часоваго настаиванія :		6,940 g. „

Наконецъ въ фармакопеѣ обозначено слишкомъ малое количество воды для смѣшиванія съ миндальнымъ порошкомъ передъ настаиваніемъ.

Чтобы получить горькоминдальную воду, соотвѣтствующую во всѣхъ отношеніяхъ требованіямъ фармакопеи, съ достаточнымъ содержаніемъ ціанистаго водорода, поступаютъ слѣдующимъ образомъ:

Возможно тщательно освобожденный отъ жирнаго масла мелкій миндальный порошокъ смѣшивается въ подходящемъ сосудѣ, лучше всего къ вечеру, съ 4—5 разъ бо́льшимъ количествомъ перегнанной воды, и смѣсь помѣщается въ приспособленный уже перегонный кубъ, который наполняется до половины и сейчасъ же закрывается шлемомъ и соединяется съ холодильникомъ. На слѣдующее утро миндальную кашицу еще разъ перемѣшиваютъ деревянною палкою, приставляютъ въ видѣ пріемника стклянку, содержащую предписанное количества спирта и начинаютъ перегонку, впуская въ кубъ водяные пары. Нагрѣваніе смѣси производится въ началѣ медленно; когда температура достигла 60° С. и эмульсинъ уже успѣлъ свернуться, то можно усилить прибавленіе паровъ. Необходимо, особенно въ началѣ, заботиться о тщательномъ охлажденіи [1]), для чего можно пользоваться снѣгомъ или льдомъ. Къ концу охладительной трубки приставляютъ стеклянную трубочку, которая погружается своимъ отверстіемъ въ спиртъ, чтобы по возможности собрать переходящіе въ началѣ концентрированные пары. Послѣ отгонки половины жидкости, перемѣняютъ пріемникъ, чтобы не подвергнуть главную часть перегона непредвидимымъ случайностямъ.

Послѣ отгонки предписаннаго количества, собираютъ еще второй перегонъ, такъ какъ все еще переходитъ летучее масло. Послѣ полученія напр. отъ 12 ч. миндалей перегона 12 частей, вмѣстѣ съ спиртомъ, собираютъ еще въ двухъ порціяхъ, по 3 части, т. е. всего 6 ч. перегона. Это будутъ такъ наз. II и III перегоны.

[1]) Не слѣдуетъ пускать въ лабораторію собакъ, очень чувствительныхъ къ синильной кислотѣ.

Если имѣется аппаратъ, въ которомъ можно достигнуть давленія паровъ, по крайней мѣрѣ, въ $^1/_4$ атмосферы, то приготовленіе горькоминдальной воды не представляетъ ни малѣйшаго затрудненія. При необходимости пользоваться старымъ бейндорфскимъ аппаратомъ работа значительно затрудняется, но она все таки удается, если умѣютъ получить изъ него пары подъ нѣкоторымъ давленіемъ. Какъ это дѣлать, зависитъ отъ устройства аппарата. Но только не слѣдуетъ забывать, что во всѣхъ случаяхъ, гдѣ сосудъ, содержащій миндальную кашицу, помѣщается прямо въ водяную баню, безусловно необходимо предварительное настаиваніе миндальнаго порошка съ водою.

Въ случаѣ необходимости приготовить ex tempore небольшое количество горькоминдальной воды и не имѣя возможности пользоваться паровымъ аппаратомъ, не трудно, произвести операцію въ стеклянныхъ колбахъ, для чего можно пользоваться аппаратомъ, изображеннымъ на рис. 58, стр. 327, разумѣется, безъ термометра. Колба B служитъ для образованія водяныхъ паровъ, въ колбѣ A находится миндальная кашица.

Небезынтересна пропись, имѣющая авторомъ Pettenkofer'a и помѣщенная въ австрійскую фармакопею. По Pettenkofer'y всыпаютъ медленно 11 ч. миндальнаго порошка въ кипящую воду и поддерживаютъ кипѣніе смѣси нѣсколько минутъ. Послѣ совершеннаго остыванія прибавляютъ еще 1 ч. миндальнаго порошка и оставляютъ на ночь, затѣмъ перегоняютъ. Этотъ способъ основывается на слѣдующихъ соображеніяхъ. При кипѣніи миндальной смѣси эмульсинъ хотя и свертывается, слѣдовательно дѣлается недѣйствительнымъ, но весь присутствующій амигдалинъ растворяется. Эмульсинъ, находящійся съ прибавленной впослѣдствіи 1 ч. миндальнаго порошка, въ состояніи расщеплять весь амигдалинъ изъ 12 ч. миндаля. Этотъ способъ очень удобенъ въ такихъ случаяхъ, гдѣ приходится произвести перегонку надъ открытымъ огнемъ, такъ какъ здѣсь масса не такъ сильно пѣнится.

Второй перегонъ. Послѣ отгонки предписаннаго количества воды переходитъ еще летучее масло, въ виду чего чего практичный фармацефтъ собираетъ еще второй перегонъ. Послѣднимъ пользуются для разбавленія главной части перегона, которая обыкновенно бываетъ крѣпче, чѣмъ требуется.

Еще выгоднѣе оказывается собирать всѣ остатки и приготовлять изъ нихъ непосредственно крѣпкую воду при помощи вторичной перегонки. Для этого опредѣляютъ количество ціанистаго водорода въ остаткахъ, вливаютъ ихъ въ перегонный кубъ и отгоняютъ посредствомъ водяныхъ паровъ. Количество спирта, вливаемаго въ пріемникъ, опредѣляютъ согласно количеству ціанистаго водорода остатковъ, при чемъ предполагаютъ, что при перегонкѣ теряется $^1/_5$ ціанистаго водорода, слѣдовательно берутъ спиртъ въ количествѣ, соотвѣтствующемъ ожидаемымъ $^4/_5$. Полученная такимъ образомъ горькоминдальная вода ничѣмъ не отличается отъ главнаго перегона.

Опредѣленіе количества ціанистаго водорода. Ціанистый водородъ находится въ горькоминдальной водѣ только въ незначительномъ количествѣ въ свободномъ состояніи, бо́льшая часть его образуетъ съ бензойнымъ алдегидомъ бензальдегидціангидратъ. Но такъ какъ послѣдній не даетъ реакціи съ водянымъ растворомъ азотносеребряной соли, то, прежде чѣмъ приступить къ опредѣленію крѣпости горькоминдальной воды, онъ разлагается на свои составныя части, т. е. на ціанистый водородъ и бензойный алдегидъ.

Фармакопея предписываетъ способъ, указанный Liebig'омъ: 10 ccm. горькоминдальной воды разбавляютъ 90 ccm. воды, прибавляютъ 5 капель раствора ѣдкаго кали, 3 капли раствора поваренной соли и затѣмъ титруютъ $^1/_{10}$—нормальнымъ растворомъ азотносеребряной соли до тѣхъ поръ, пока появляющаяся вначалѣ муть болѣе не исчезнетъ. Для этого должно употребить не менѣе (см. ниже) 1,8 ccm. реактива, что соотвѣтствуетъ 0,1% ціанистаго водорода.—При этомъ опредѣленіи мы имѣемъ слѣдующія химическія явленія:

При прибавленіи къ указанному количеству горькоминдальной воды раствора ѣдкаго кали (избытокъ послѣдняго не мѣшаетъ) прежде всего разлагается бензальдегидціангидратъ, при чемъ образуются бензойный алдегидъ и ціанистый калій:

$$\underset{\text{бензальдегидціангидратъ}}{C_6H_5.COH.HCN} + KOH = \underset{\text{бензойный алдегидъ}}{C_6H_5.CHO} + H_2O + \underset{\substack{\text{ціанистый}\\ \text{калій.}}}{KCN}$$

Если къ этому раствору, который, за исключеніемъ бензойнаго алдегида, содержитъ ціанистый калій и ѣдкій калій, прибавляютъ растворъ азотносеребряной соли, то образуется прежде всего ціанистое серебро:

$$1)\ K\boxed{CN + Ag}NO_3 = KNO_3 + AgCN$$

ціанистый калій — азотносеребряная соль — азотнокалієвая соль — ціанистое серебро.

Но такъ какъ азотносеребряная соль прибавляется мало-по-малу, каплями, къ находящемуся въ растворѣ въ относительномъ избыткѣ ціанистому калію, то образующійся осадокъ ціанистаго серебра растворяется при помощи присутствующаго ціанистаго калія, при образованіи двойной соли ціанистаго серебра съ ціанистымъ каліемъ $AgCN . KCN$.

$$2)\ AgCN + KCN = AgCN . KCN$$

двойная серебряно-калієвая соль (легко растворимая).

Въ виду легкой растворимости въ водѣ послѣдняго соединенія, а также и вслѣдствіе того, что оно не разлагается ѣдкимъ кали, жидкость (послѣ взбалтыванія) остается прозрачною, пока въ ней еще находится ціанистый калій, необходимый для образованія выше указаннаго соединенія. Ходъ полной реакціи выражается въ слѣдующемъ уравненіи:

$$2\,KCN + AgNO_3 = KNO_3 + AgCN . KCN.$$

Если, послѣ превращенія всего присутствующаго ціана въ названное растворимое двойное соединеніе, прибавить еще самое незначительное количество азотносеребряной соли, то послѣдняя разлагаетъ указанное двойное соединеніе, образуя нерастворимое ціанистое серебро:

$$AgCN . KCN + AgNO_3 = KNO_3 + 2\,AgCN.$$

Это ціанистое серебро появляется въ видѣ бѣлой мути, болѣе не исчезающей, потому что нѣтъ болѣе ціанистаго калія, ее растворяющаго.

Появленіе бѣлой мути, слѣдовательно, должно считаться признакомъ окончанія реакціи.

Если къ жидкости, подвергаемой титрованію, было предварительно прибавлено немного поваренной соли, то реакція происходитъ такъ же, какъ въ первомъ случаѣ, но появляющаяся въ концѣ опредѣленія муть состоитъ изъ хлористаго серебра, вмѣсто ціанистаго.

Изъ предыдущаго слѣдуетъ, что 1 частица азотносеребряной соли указываетъ на присутствіе 2 частицъ HCN.

$$\underset{170}{AgNO_3} = \underset{54.}{2\,HCN}$$

Такъ какъ 1 ccm. $^1/_{10}$ — нормальнаго раствора азотносеребряной соли содержитъ = 0,017 g. $AgNO_3$, то 1 ccm. названнаго раствора соотвѣтствуетъ = 0,0054 g. HCN. Употребляемое не менѣе чѣмъ 1,8 ccm. количество $^1/_{10}$ — нормальнаго раствора азотносеребряной соли указываетъ, слѣдовательно, на $1{,}8 \times 0{,}0054$ g. = 0,00972 g. HCN.

Эти 0,00972 g. HCN находятся въ 10 ccm. горькоминдальной воды, слѣдовательно содержатъ 1000 ccm. горькоминдальной воды = 0,972 g. HCN.

Но вслѣдствіе того, что уд. вѣсъ горькоминдальной воды равняется = 0,953—0,957, то для 1000 вѣсовыхъ частей получаются слѣдующія цифры:

$$953 : 0{,}972 = 1000 : x \qquad x = 1{,}019\ g.$$
$$957 : 0{,}972 = 1000 : x \qquad x = 1{,}015\ g.$$

т. е. 1000 g. горькоминдальной воды содержатъ 1,015 до 1,019 g. ціанистаго водорода или горькоминдальная вода содержитъ 0,1015 до 0,1019%, круглымъ числомъ 0,1% ціанистаго водорода.

Способъ Buignet'a для опредѣленія содержанія ціанистаго водорода. Отличается отъ титриднаго способа Liebig'a тѣмъ, что вмѣсто раствора серебра въ немъ употребляютъ $^1/_{10}$—нормальный растворъ сѣрномѣдной соли. Способъ основывается на образованіи безцвѣтной двойной ціанистой соли $Cu(CN)_2 + 2\,NH_4CN$. — Въ фарфоровой чашкѣ смѣшиваютъ 27 g. горькоминдальной воды съ незначительнымъ избыткомъ раствора ѣдкаго амміака и прибавляютъ каплями указанный растворъ сѣрномѣдной соли до тѣхъ поръ, пока появляющееся синее окрашиваніе при помѣшиваніи болѣе не исчезнетъ въ теченіе нѣсколько минутъ. Вычисленіе производится такъ же, какъ при способѣ Liebig'a, но въ общемъ получаются немного высокія цифры.

Опредѣленіе вѣсовымъ способомъ. Къ 30 g. горькоминдальной воды прибавляютъ (для разложенія бензалдегидціангидрата) столько ѣдкаго амміака, пока не будетъ ясно слышенъ запахъ послѣдняго, подкисляютъ затѣмъ азотною кислотою и осаждаютъ азотносеребряною солью въ избыткѣ. Образующійся бѣлый осадокъ ціанистаго серебра собирается на фильтрѣ, количество золы котораго извѣстно, просушивается и сильно прокаливается, лучше всего въ взвѣшанномъ фарфоровомъ тиглѣ. Ціанистое серебро при этомъ превращается въ металлическое серебро:

$$2\,AgCN = Ag_2 + (CN)_2.$$

При этомъ соотвѣтствуютъ 108 ч. металлическаго серебра = 27 ч. ціанистаго водорода, или 1 ч. HCN = 4 ч. Ag.

30 g. горькоминдальной воды должны, поэтому, оставлять 0,12 g. металлическаго серебра.

Установленіе въ горькоминдальной водѣ 0,1% — содержанія ціанистаго водорода. Для этой цѣли берутъ изъ запаса необходимое для реакціи количество воды и опредѣляютъ въ немъ, прежде всего, содержаніе ціанистаго водорода по предписанію фармакопеи. Предполагая, что послѣднее было найдено въ 0,13% и все количество горькоминдальной воды равняется 4110 g., то послѣднее количество слѣдуетъ разбавить до $(0{,}1 : 0{,}13 = 4110 : x$ или $\frac{0{,}13 \times 4210}{0{,}1}) =$ 5343 g. или 4110 g. горькоминдальной воды; содержащей 0,13% HCN, разбавляются (5343 — 4110) 1233 g. смѣси изъ 3 ч. воды и 1 ч. 90% — спирта, чтобы получить 0,1% — горькоминдальную воду.

Если имѣются 6000 g. I перегона съ 0,12% HCN и 4000 II перегона съ 0,05%—содержаніемъ ціанистаго водорода, то является слѣдующій вопросъ: сколько требуется II перегона для смѣшиванія съ I перегономъ, чтобы получить препаратъ, содержащій 0,1% HCN?

Здѣсь не слѣдуетъ забывать, что перегонъ долженъ быть еще разбавленъ $^1/_3$ ч. спирта. Этимъ уменьшили бы первоначальные 0,05% до 0,0375% HCN:

$$4 : 3 = 5 : x \qquad x = 3{,}75.$$

I перегонъ содержитъ (0,12 — 0,1 =) 0,02% больше, II перегонъ послѣ прибавленія спирта (0,1 — 0,0375 =) 0,0625% меньше HCN, чѣмъ требуется,

меньше		больше		I перегонъ		II перегонъ.
0,0625	:	0,02	=	6000	:	x (= 1920)

По этому слѣдуетъ смѣшать 6000 g. I перегона съ 1920 g. разбавленнаго $^1/_3$ спирта II перегономъ, чтобы получить горькоминдальную воду, содержащую 0,1% ціанистаго серебра, т. е. смѣшиваютъ

I перегона	6000 g.	=	7,20 g. HCN
II перегона	1920 g. (1440 g. + 480 g.)	=	0,72 g. HCN
Итого	7920 g.	=	8,92 g. HCN.

Если изъ смѣси I перегона съ разбавленнымъ $^1/_3$ спирта II перегономъ получилась бы вода, содержащая болѣе 0,1% HCN, то оба перегона смѣшиваются, въ смѣси опредѣляется количество HCN и разбавляется III перегономъ, по выше указанному способу.

Свойства. Горькоминдальная вода, приготовленная по способу фармакопеи, представляется какъ безцвѣтная, почти прозрачная (и въ виду значительнаго количества спирта остающаяся прозрачною при храненіи), совершенно летучая, нейтральной или кислой реакціи жидкость, слабо жгучаго, горькаго вкуса и запаха горькихъ миндалей. Уд. вѣсъ опредѣляется для провѣрки количества прибавленнаго спирта, а затѣмъ потому, что при опредѣленіи крѣпости потребное количество воды должно быть отмѣрено. Уд. вѣсъ долженъ равняться 0,953—0,957. По Pharm. Ztg. 1890 p. 581 это не вѣрно, приготовленная по способу фармакопеи горькоминдальная вода можетъ имѣть только уд. вѣсъ = 0,973 — 0,977.

По своему химическому составу горькоминдальная вода представляетъ въ свѣжеприготовленномъ видѣ содержащую 22,5% по объему спирта водянистую жидкость, въ которой растворены бензалдегидціангидратъ, небольшія количества свободнаго ціанистаго водорода и бензойнаго алдегида. Во время сохраненія могутъ еще образоваться, какъ уже было изложено на стр. 370: амміакъ, ціанистый аммоній, муравьиноамміачная соль, бензойный гидрамидъ и бензоинъ. Въ препаратѣ, приготовленномъ по старой фармокопеѣ, бензоинъ выдѣлялся иногда въ кристаллическомъ видѣ; въ препаратѣ послѣдней фармакопеи подобное явленіе не наблюдалось.

При смѣшеніи 3—4 капель горькоминдальной воды съ каплею раствора ѣдкаго кали, потомъ съ каплею растворовъ однохлористаго и хлорнаго желѣза и, наконецъ, съ 5—6 каплями соляной кислоты, образуется синій осадокъ, состоящій изъ берлинской сини.

При взбалтываніи горькоминдальной воды съ растворомъ серебра происходитъ бѣлый осадокъ (ціанистое серебро), который растворяется въ амміакѣ. Отъ прибавленія азотной кислоты къ амміачному раствору осаждается снова ціанистое серебро, а отфильтрованная отъ послѣдняго жидкость пахнетъ эѳирнымъ масломъ горькаго миндаля (бензойнымъ алдегидомъ).

Испытаніе. Вода горькаго миндаля должна быть безцвѣтна, прозрачна или почти прозрачна; она не должна окрашивать синюю лакмусовую бумагу краснымъ цвѣтомъ. Послѣднее требованіе не всегда исполнимо; чувствительная лакмусовая бумага обыкновенно принимаетъ красноватый цвѣтъ.

Для опредѣленія тождества служатъ двѣ вышеприведенныя реакціи, особенно вторая, при которой послѣ выдѣленія свободнаго ціанистаго водорода долженъ оставаться крѣпкій, характерный запахъ, потому что свободный алдегидъ и бензалдегидціангидратъ остаются неразложенными. При этомъ испытаніи лишились бы всякаго запаха препараты, приготовленные смѣшиваніемъ спирта, воды и ціанистаго водорода.

При выпариваніи 5 ccm. препарата въ стеклянной чашкѣ не должно образоваться вѣсомаго остатка. Всегда получится незначительный остатокъ, безцвѣтный и аморфный, состоящій изъ упомянутыхъ составныхъ частей. При выпариваніи остатка съ соляною кислотою, не должно образоваться кристалловъ хлористаго калія или натрія; въ послѣднемъ случаѣ вода была подвергнута какой нибудь искусственной манипуляціи (прибавленіе KCN, Na Cl и проч.).

Испытаніе на содержаніе ціанистаго водорода описано уже на стр. 373.

Такъ какъ 10 ccm. горькоминдальной воды требуютъ 1,8 ccm. $^1/_{10}$-нормальнаго раствора серебра до появленія неисчезающаго помутнѣнія, то изъ этого вычисляется на основаніи несоотвѣтствующаго уд. вѣса 0,953—0,957=0,1019 или 0,1015% HCN.

На основаніи уд. вѣса 0,973 получается 0,09989%, на основаніи уд. вѣса 0,977=0,0995% HCN.

Разница, слѣдовательно, получается самая незначительная, среднимъ числомъ можно принять 0,1% HCN.

Требованіе, что должно употреблять не менѣе 1,8 ccm. реактива, не совсѣмъ точно: оно пополняется тѣмъ, что слѣдуетъ употреблять не болѣе 2 ccm. реактива, что соотвѣтствовало бы содержанію около

0,11% HCN. Совѣтуемъ также свѣжей горькоминдальной водѣ давать послѣднюю крѣпость, такъ какъ она со временемъ несомнѣнно дѣлается слабѣе.

Сохраненіе. Вода горькаго миндаля сохраняется съ предосторожностью (списокъ Б.), въ хорошо закупоренныхъ и наполненныхъ стклянкахъ въ темномъ мѣстѣ, такъ какъ дѣйствіе свѣта значительно способствуетъ выше указаннымъ измѣненіямъ.

Прибавленіе 1% фосфорной или разведенной сѣрной кислоты, хотя и задерживаетъ разложеніе горькоминдальной воды, но фармакопеею не допускается. Но безусловно можно рекомендовать прибавленіе кислоты къ препаратамъ, подвергаемымъ различнымъ случайностямъ во время войны или въ дальнихъ морскихъ путешествіяхъ и т. п.

Примѣненіе. Цѣлебное дѣйствіе горькоминдальной воды основывается на содержаніи въ ней синильной кислоты и бензалдегидціангидрата. Вслѣдствіе того она дѣйствуетъ на нервную систему, какъ успокаивающее, понижаетъ температуру и ослабляетъ лихорадочныя явленія. Она дается по 15—25—50 капель или по 0,6—1,0—2 g. нѣсколько разъ въ день въ чистомъ видѣ или въ смѣси съ различными сильнодѣйствующими средствами (Extr. Opii, Morphium, Extr. Hyosciami, Extr. Belladonnae и др.), также и въ разбавленномъ видѣ при болѣзненныхъ, сопровождаемыхъ судорогами страданіяхъ и воспаленіяхъ грудныхъ и брюшныхъ органовъ, особенно при воспаленіи дыхательныхъ путей и различныхъ страданіяхъ сердца, при легочной чахоткѣ, коликахъ, истеріи и проч. Наружно горькоминдальная вода употребляется въ клистирахъ (1 : 2 на 100) и для спринцованій (1 : 100). Ингаляціи съ горькоминдальною водою не рекомендуются.

Высшій однократный пріемъ : 30 капель = 1,87 g.
Высшій суточный пріемъ : 2 драхмы = 7,50 g.

Горькоминдальную воду нельзя прописывать въ смѣси съ щелочами, хлорною водою, азотною кислотою и другими окислителями, наконецъ и съ солями металловъ.

Хлоральціангидратъ. $CCl_3CHO.HCN$ былъ предложенъ Hermes'омъ для замѣненія горькоминдальной воды. 6,46 g. хлоральціангидрата содержатъ 1 g. ціанистаго водорода. Слѣдовательно растворъ 0,06 g. хлоральціангидрата въ 10 ccm. воды равняется горькоминдальной водѣ.

Бензалдегидціангидратъ $C_6N_5CHO.HCN$ Linde рекомендуетъ приготовлять синтетическимъ путемъ и изъ этого препарата получать искусственную горькоминдальную воду растворѐнемъ его въ смѣси спирта съ водою.

Aqua Lauro-Cerasi, Лавровишневая вода, Kirschlorbeerwasser, Eau de laurier cerise, Laurelwater, Cherry-laurelwater приготовляется перегонкою свѣжихъ лавровишневыхъ листьевъ (Prunus Lauro-Cerasus L. Rosaceae, Малая Азія, Кавказъ) съ соотвѣтствующимъ горькоминдальной водѣ 0,1%—содержаніемъ HCN. фармакопея дозволяетъ аптекарю употреблять вмѣсто первой горькоминдальную воду. Если аптекарь держитъ лавровишневую воду, то она, разумѣется, должна содержать необходимое количество ціанистаго водорода, требованіе не всегда исполнимое, такъ какъ лавровишневую воду, естественнымъ образомъ, можно приготовлять только одинъ разъ въ годъ, между тѣмъ какъ горькоминдальная вода всегда имѣется свѣжая.

*75. Aqua Amygdalarum amararum diluta.

Loco Aquae Cerasorum. Разведенная вода горькаго миндаля.

Rp. Aquae Amygdalarum amararum partem unam... 1
Aquae destillatae partes quadraginta novem 49
Misceantur.

Жидкость прозрачная, безцвѣтная, слабаго горькоминдальнаго запаха. Содержитъ въ 1000 ч. 0,02 ч. ціанистаго водорода. Приготовляется ex tempore.

Вишневую воду, Aqua Cerasorum, приготовляли раньше перегонкою истолченныхъ косточекъ черныхъ вишенъ, содержащихъ амигдалинъ. Она употребляется по 1 чайной или 1 столовой ложкѣ нѣсколько разъ въ день per se или въ смѣси съ другими лѣкарствами.—Ціанистый водородъ содержится также, между прочимъ, въ перегоняемой изъ свѣжихъ цвѣтовъ черемухи, черемуховой водѣ, Aqua Pruni Padi, служащей для приготовленія глазной примочки Буяльскаго.

*76. Aqua Aurantii Florum.

Aqua Florum Aurantii s. Naphae. Вода померанцевыхъ цвѣтовъ. Orangenblüthenwasser. Eau de fleur d'orange. Orange-blossom water. Water of orange flower.

Rp. Aqua Aurantii Florum triplicis venalis.
Aquae destillatae, singularum partes aequales.
Misceantur.

Вода померанцевыхъ цвѣтовъ почти прозрачна, безцвѣтна, пріятнаго запаха.

При взбалтываніи померанцевой воды съ растворами сѣроводорода и сѣрнистаго аммонія, не должно происходить перемѣны.

По Soubeiran'y летучее масло померанцевыхъ цвѣтовъ образуется изъ двухъ составныхъ частей, терпена, называемаго нероленомъ, съ незначительнымъ запахомъ и изъ трудно растворимаго въ водѣ и содержащаго кислородъ нероля, съ пріятнымъ запахомъ. Послѣдній растворяется въ водѣ и образуетъ главную составную часть померанцевой воды (см. Oleum Aurantii Florum).

Въ южной Европѣ, особенно въ Италіи и южной Франціи приготовляется концентрированная померанцевая вода и поступаетъ въ торговлю какъ тройная вода (Eau triple). Въ свѣжемъ, неиспорченномъ видѣ продажная померанцевая вода имѣетъ очень пріятный запахъ

померанцевыхъ цвѣтовъ, появляющійся съ еще бо́льшею силою при разбавленіи препарата водою. Но иногда встрѣчаются въ продажѣ поддѣльные продукты, приготовленные взбалтываніемъ померанцеваго масла съ теплою водою и магнезіею и фильтрованіемъ. Различіе между послѣднимъ продуктомъ и настоящей померанцевой водою объясняется изъ выше приведенныхъ наблюденій Soubeiran'a. Продажная померанцевая вода дѣлается со временемъ слизистою или принимаетъ кислую реакцію (отъ образованія уксусной кислоты). Подобная вода легко исправляется взбалтываніемъ съ жженою магнезіею, фильтрованіемъ и перегонкою. Затхлый запахъ исчезаетъ при оставленіи воды нѣсколько дней въ открытой стклянкѣ. Такъ какъ померанцевая вода поступаетъ въ продажу обыкновенно въ мѣдныхъ или жестяныхъ сосудахъ и охладительныя трубы перегонныхъ аппаратовъ обыкновенно состоятъ изъ свинца, то въ водѣ было найдено мѣдь, желѣзо и свинецъ. Послѣдніе удаляются, если такую воду взбалтываютъ съ магнезіею, оставляютъ на сутки, разбавляютъ перегнанною водою и перегоняютъ.

Испытаніе. Настоящая тройная померанцевая вода почти прозрачна, безцвѣтна, пріятнаго запаха. При взбалтываніи померанцевой воды съ растворами сѣроводорода, сѣрнистаго аммонія, кровяной соли, таннина не должно происходить перемѣны. Достоинство померанцевой воды заключается въ ея пріятномъ запахѣ.

Сохраненіе. Какъ всѣ перегнанныя воды, содержащія летучія масла, и померанцевая вода сохраняется въ темномъ мѣстѣ въ хорошо закупоренныхъ стклянкахъ.

Примѣненіе. Въ чистомъ видѣ (по столовой ложкѣ), но чаще какъ составляющее для микстуръ, которыя не должны содержать другихъ пахучихъ веществъ. Въ фармаціи для приготовленія Sirupi Amygdalarum и Sirupi Aurantii Florum.

77. Aqua Cinnamomi simplex.

Вода корицы.

Rp. Corticis Cinnamomi Cassiae contusi partem unam..... 1
Aquae communis partes viginti..... 20

Толченая корица настаивается на 20 ч. воды въ продолженіи 12 часовъ, послѣ чего перегоняются десять частей воды корицы.

Она безцвѣтна, почти прозрачна, пріятнаго запаха и сладковато-пряная вкуса корицы.

Къ 15 g. воды корицы прибавляютъ каплю раствора хлорнаго желѣза, при чемъ происходитъ желтая мутность, которая при нагрѣваніи исчезаетъ, а жидкость легка краснѣетъ.

78. Aqua Cinnamomi spirituosa.

Спиртная вода корицы. Zimmtwasser. Eau de Cannelle. Cinnamom water.

Rp. Corticis Cinnamomi Cassiae contusi partem unam..... 1
Spiritus Vini rectificatissimi 90% partem unam 1
Aquae communis sufficientem quantitatem.

Толченая корица и спиртъ обливаются надлежащимъ количествомъ воды и, по прошествіи 12 часовъ, перегоняются десять частей спиртной воды корицы.

Она безцвѣтна, почти прозрачна, пріятнаго запаха и вкуса корицы. Отъ прибавленія капли раствора хлорнаго желѣза въ 15 g. спиртной воды корицы происходитъ желтоватое окрашиваніе жидкости, которая при нагрѣваніи краснѣетъ.

Исторія. 250 лѣтъ тому назадъ пользовались водою корицы, какъ средствомъ отъ чумы. Aqua Cinnamomi contra pestem получалась перегонкою изъ стеклянныхъ сосудовъ смѣси корицы съ корнями Angelica, Vincetoxicum и Contrajerva, которую предварительно настаивали въ продолженіе 8 сутокъ съ виномъ и розовою водою. Такими же препаратами изъ корицы были цѣнимыя, какъ противочумныя средства, Aqua cephalica Caroli V imperatoris, Aqua cordialis Augustanorum и проч. Въ началѣ текущаго столѣтія появились въ употребленіи простая и спиртная воды корицы, обѣ помѣщенныя въ нашу фармакопею, между тѣмъ какъ другія фармакопеи содержатъ подъ названіемъ Aqua Cinnamomi одну нашу спиртную воду.

Приготовленіе и свойства. Коричная вода содержитъ въ растворѣ летучее масло корицы, т. е. преимущественно коричный алдегидъ. Прежде чѣмъ произвести перегонку, корица настаивается на водѣ или смѣси спирта съ водою въ продолженіе 12 часовъ, чтобы перевести возможно полно въ перегонъ растворимыя части корицы. Корица превращается въ очень крупный порошокъ въ видѣ мелкаго сбора. Свѣжеприготовленная коричная вода имѣетъ молочный видъ, вслѣдствіе нерастворившагося коричнаго алдегида, но дѣлается со временемъ прозрачною вслѣдствіе того, что алдегидъ превращается въ растворимую коричную кислоту.

При доступѣ воздуха образуется изъ растворенная въ водѣ коричнаго масла не только коричная кислота, но выдѣляется еще смола, и вода принимаетъ со временемъ желтоватый цвѣтъ. Въ остальномъ коричная вода сохраняется лучше всѣхъ другихъ водъ. Она имѣетъ сладковато-пряный, впослѣдствіи жгучій вкусъ и пріятный запахъ корицы. Препаратъ, приготовленный взбалтываніемъ коричнаго масла съ теплою водою, имѣетъ менѣе сладковатый и болѣе жгучій вкусъ и отличается въ значительной степени отъ настоящей воды.

Фармакопея приводитъ хорошую реакцію для опредѣленія тождества приготовленной lege artis коричной воды, состоящую въ томъ, что 15 g. воды подкрашиваютъ въ желтый цвѣтъ каплею хлорнаго желѣза и нагрѣваютъ до кипѣнія. Жидкость должна принять крас-

ный цвѣтъ. — Послѣ прибавленія къ коричной водѣ азотносеребряной соли и немного ѣдкаго амміака и кипяченія не должно происходить возстановленія серебра или окрашиванія жидкости.

Прим҃ѣненіе. Коричная вода служитъ, какъ составляющее, для горькихъ и ароматическихъ или содержащихъ желѣзо микстуръ, для внутренняго употребленія. Per se она назначается по одной до нѣсколько чайныхъ ложекъ при коликахъ, катаррахъ кишекъ и проч. — Наружно для перевязокъ и втираній.

*79. Aqua communis.

Простая вода.

Общія замѣчанія. Простая вода, какъ она встрѣчается въ природѣ, никогда не бываетъ совершенно чистою, она всегда содержитъ различныя постороннія вещества въ различномъ количествѣ, въ растворѣ или какъ механическую примѣсь, вліяющую на свойства и удобопримѣняемость воды.

Вода испаряется изъ моря, изъ рѣкъ, озеръ и проч. въ окружающую поверхность земли атмосферу, гдѣ она сгущается въ болѣе прохладныхъ слояхъ, образуя облака. Изъ воздуха вода падаетъ въ видѣ дождя, снѣга, росы обратно на землю, равнымъ же образомъ и пропитанный водою воздухъ отдаетъ часть своей влаги почвѣ.

Въ зависимости отъ физическихъ свойствъ почвы, на которую падаетъ атмосферная вода, та часть послѣдней, которая не испаряется снова, всасывается въ почву, углубляясь въ нее, пока не найдетъ непромокаемый слой земли, надъ которымъ она собирается въ порахъ и большихъ полостяхъ, образуя почвенную воду. Почвенная вода выходитъ снаружи въ болѣе глубокихъ мѣстахъ въ видѣ источниковъ, ручей, рѣкъ и озеръ. Колодцы представляютъ искусственныя ключи, питаемые почвенною водою.

Въ окружающей нашу землю атмосферѣ встрѣчаются, кромѣ двухъ главныхъ составныхъ частей, т. е. кислорода и азота, относительно мало другихъ веществъ. Изъ нихъ первенствующее мѣсто принадлежитъ углекислотѣ, затѣмъ въ воздухѣ находится амміакъ, азотная и азотистая кислоты, наконецъ пыль, поднятая вѣтромъ съ поверхности земли и содержащая, кромѣ минеральныхъ, еще органическія вещества и микроорганизмы. Послѣднія служатъ причиною тому, что въ дождевой водѣ скоро появляются различные процессы гніенія.

Поверхность нашей земли состоитъ въ общемъ изъ очень небольшаго числа соединеній нѣкоторыхъ элементовъ. Кремневая кислота и ея соли (кремнеземъ), затѣмъ углекислыя соли кальція и магнія составляютъ ихъ главное количество. Всѣ эти соединенія въ чистой водѣ не растворяются, но пропитанная углекислотою вода растворяетъ часть углекислыхъ солей кальція и магнія и способна при продолжительномъ дѣйствіи даже разрушать кремнекислыя соединенія, при чемъ растворяется свободная кремневая кислота и образуются углекислыя соли щелочныхъ металловъ. При выв҃ѣтриваніи (т. е. разложеніи) кремнезема выдѣляется часть находящейся въ немъ глины въ видѣ мельчайшаго аморфнаго порошка, который уносится водою и очень трудно осаждается, дѣлая воду мутною. — Равнымъ же образомъ легко поднимаются водою нерастворимыя органическія вещества, но болѣе грубыя части послѣднихъ скоро осаждаются, а мелкія части разрушаются безпрерывно совершающимися въ водѣ процессами окисленія и превращаются въ неорганическія соединенія.

Различные микроорганизмы и нерастворимыя части организованной матеріи, встрѣчающіяся во всякой водѣ, будутъ разсмотрѣны при описаніи микроскопическаго и бактеріологическаго изслѣдованія воды.

Дождевая вода, Aqua pluvialis и снѣговая вода, Aqua nivalis представляютъ самую чистую, доставляемую намъ природою, воду, если она была собрана на чистомъ мѣстѣ, что впрочемъ, очень рѣдко дѣлается. Ихъ составъ зависитъ отъ свойства тѣхъ

78. Aqua Cinnamomi spirituosa.

Спиртная вода корицы. Zimmtwasser. Eau de Cannelle. Cinnamom water.

Rp. Corticis Cinnamomi Cassiae contusi partem unam..... 1
Spiritus Vini rectificatissimi 90% partem unam 1
Aquae communis sufficientem quantitatem.

Толченая корица и спиртъ обливаются надлежащимъ количествомъ воды и, по прошествіи 12 часовъ, перегоняются десять частей спиртной воды корицы.

Она безцвѣтна, почти прозрачна, пріятнаго запаха и вкуса корицы. Отъ прибавленія капли раствора хлорнаго желѣза въ 15 g. спиртной воды корицы происходитъ желтоватое окрашиваніе жидкости, которая при нагрѣваніи краснѣетъ.

Исторія. 250 лѣтъ тому назадъ пользовались водою корицы, какъ средствомъ отъ чумы. Aqua Cinnamomi contra pestem получалась перегонкою изъ стеклянныхъ сосудовъ смѣси корицы съ корнями Angelica, Vincetoxicum и Contrajerva, которую предварительно настаивали въ продолженіе 8 сутокъ съ виномъ и розовою водою. Такими же препаратами изъ корицы были цѣнимыя, какъ противочумныя средства, Aqua cephalica Caroli V imperatoris, Aqua cordialis Augustanorum и проч. Въ началѣ текущаго столѣтія появились въ употребленіи простая и спиртная воды корицы, обѣ помѣщенныя въ нашу фармакопею, между тѣмъ какъ другія фармакопеи содержатъ подъ названіемъ Aqua Cinnamomi одну нашу спиртную воду.

Приготовленіе и свойства. Коричная вода содержитъ въ растворѣ летучее масло корицы, т. е. преимущественно коричный алдегидъ. Прежде чѣмъ произвести перегонку, корица настаивается на водѣ или смѣси спирта съ водою въ продолженіе 12 часовъ, чтобы перевести возможно полно въ перегонъ растворимыя части корицы. Корица превращается въ очень крупный порошокъ въ видѣ мелкаго сбора. Свѣжеприготовленная коричная вода имѣетъ молочный видъ, вслѣдствіе нерастворившагося коричнаго алдегида, но дѣлается со временемъ прозрачною вслѣдствіе того, что алдегидъ превращается въ растворимую коричную кислоту.

При доступѣ воздуха образуется изъ растворенная въ водѣ коричнаго масла не только коричная кислота, но выдѣляется еще смола, и вода принимаетъ со временемъ желтоватый цвѣтъ. Въ остальномъ коричная вода сохраняется лучше всѣхъ другихъ водъ. Она имѣетъ сладковато-пряный, впослѣдствіи жгучій вкусъ и пріятный запахъ корицы. Препаратъ, приготовленный взбалтываніемъ коричнаго масла съ теплою водою, имѣетъ менѣе сладковатый и болѣе жгучій вкусъ и отличается въ значительной степени отъ настоящей воды.

Фармакопея приводитъ хорошую реакцію для опредѣленія тождества приготовленной lege artis коричной воды, состоящую въ томъ, что 15 g. воды подкрашиваютъ въ желтый цвѣтъ каплею хлорнаго желѣза и нагрѣваютъ до кипѣнія. Жидкость должна принять крас-

ный цвѣтъ. — Послѣ прибавленія къ коричной водѣ азотносеребряной соли и немного ѣдкаго амміака и кипяченія не должно происходить возстановленія серебра или окрашиванія жидкости.

Примѣненіе. Коричная вода служитъ, какъ составляющее, для горькихъ и ароматическихъ или содержащихъ желѣзо микстуръ, для внутренняго употребленія. Per se она назначается по одной до нѣсколько чайныхъ ложекъ при коликахъ, катаррахъ кишекъ и проч. — Наружно для перевязокъ и втираній.

*79. Aqua communis.

Простая вода.

Общія замѣчанія. Простая вода, какъ она встрѣчается въ природѣ, никогда не бываетъ совершенно чистою, она всегда содержитъ различныя постороннія вещества въ различномъ количествѣ, въ растворѣ или какъ механическую примѣсь, вліяющую на свойства и удобоприменяемость воды.

Вода испаряется изъ моря, изъ рѣкъ, озеръ и проч. въ окружающую поверхность земли атмосферу, гдѣ она сгущается въ болѣе прохладныхъ слояхъ, образуя облака. Изъ воздуха вода падаетъ въ видѣ дождя, снѣга, росы обратно на землю, равнымъ же образомъ и пропитанный водою воздухъ отдаетъ часть своей влаги почвѣ.

Въ зависимости отъ физическихъ свойствъ почвы, на которую падаетъ атмосферная вода, та часть послѣдней, которая не испаряется снова, всасывается въ почву, углубляясь въ нее, пока не найдетъ непромокаемый слой земли, надъ которымъ она собирается въ порахъ и большихъ полостяхъ, образуя почвенную воду. Почвенная вода выходитъ снаружи въ болѣе глубокихъ мѣстахъ въ видѣ источниковъ, ручей, рѣкъ и озеръ. Колодцы представляютъ искусственныя ключи, питаемые почвенною водою.

Въ окружающей нашу землю атмосферѣ встрѣчаются, кромѣ двухъ главныхъ составныхъ частей, т. е. кислорода и азота, относительно мало другихъ веществъ. Изъ нихъ первенствующее мѣсто принадлежитъ углекислотѣ, затѣмъ въ воздухѣ находятся амміакъ, азотная и азотистая кислоты, наконецъ пыль, поднятая вѣтромъ съ поверхности земли и содержащая, кромѣ минеральныхъ, еще органическія вещества и микроорганизмы. Послѣднія служатъ причиною тому, что въ дождевой водѣ скоро появляются различные процессы гніенія.

Поверхность нашей земли состоитъ въ общемъ изъ очень небольшаго числа соединеній нѣкоторыхъ элементовъ. Кремневая кислота и ея соли (кремнеземъ), затѣмъ углекислыя соли кальція и магнія составляютъ ихъ главное количество. Всѣ эти соединенія въ чистой водѣ не растворяются, но пропитанная углекислотою вода растворяетъ часть углекислыхъ солей кальція и магнія и способна при продолжительномъ дѣйствіи даже разрушать кремнекислыя соединенія, при чемъ растворяется свободная кремневая кислота и образуются углекислыя соли щелочныхъ металловъ. При вывѣтриваніи (т. е. разложеніи) кремнезема выдѣляется часть находящейся въ немъ глины въ видѣ мельчайшаго аморфнаго порошка, который уносится водою и очень трудно осаждается, дѣлая воду мутною. — Равнымъ же образомъ легко поднимаются водою нерастворимыя органическія вещества, но болѣе грубыя части послѣднихъ скоро осаждаются, а мелкія части разрушаются безпрерывно совершающимися въ водѣ процессами окисленія и превращаются въ неорганическія соединенія.

Различные микроорганизмы и нерастворимыя части организованной матеріи, встрѣчающіяся во всякой водѣ, будутъ разсмотрѣны при описаніи микроскопическаго и бактеріологическаго изслѣдованія воды.

Дождевая вода, Aqua pluvialis и снѣговая вода, Aqua nivalis представляютъ самую чистую, доставляемую намъ природою, воду, если она была собрана на чистомъ мѣстѣ, что впрочемъ, очень рѣдко дѣлается. Ихъ составъ зависитъ отъ свойства тѣхъ

слоевъ воздуха, изъ которыхъ онѣ выдѣлились. Онѣ насыщены кислородомъ и азотомъ и содержатъ немного углекислоты. Азотная кислота и амміакъ представляютъ нормальныя составныя части атмосферной воды, иногда въ ней находится и азотистая кислота. Всѣ названные газы вмѣстѣ составляютъ около 0,05 ч. по объему воды. — Если было устранено загрязненіе дождевой или снѣговой воды при собираніи ея, то количество твердыхъ веществъ не превышаетъ 5 ч. въ 100,000 ч. воды. Твердыя вещества являются преимущественно изъ пыли, находящейся въ воздухѣ и содержащей хлористый натрій, соли кальція и магнія, а также и зародыши, и споры микроорганизмовъ.

Ключевая вода, Aqua fontana и колодезная вода, Aqua e puteo, Aqua communis образуются изъ дождевой воды, проникшей черезъ почву и собравшейся на непроницаемыхъ для воды пластахъ, откуда она опять вытекаетъ на поверхность. Такая вода содержитъ значительно больше растворенныхъ твердыхъ веществъ, чѣмъ дождевая вода, смотря по тому, какія слои земли вода встрѣтила при протеканіи съ поверхности до выступленія снова въ ключахъ и колодцахъ. Но такая вода почти всегда свободна отъ плавающихъ нерастворенныхъ веществъ и почти свободна отъ азотной кислоты и амміака.

Рѣчная вода, Aqua fluvialis собирается изъ ключей и изъ атмосферной воды и содержитъ менѣе солей, чѣмъ колодезная, но плавающія, органическія и неорганическія вещества въ ней находятся въ очень значительномъ количествѣ [1]).—Различаютъ мягкую и жесткую воду, изъ которыхъ послѣдняя содержитъ болѣе кальціевыхъ и магніевыхъ солей, чѣмъ первая. Рѣчная вода принадлежитъ къ мягкой водѣ, что зависитъ отъ того, что свободная углекислота, находящаяся въ ключевой водѣ иногда въ значительномъ количествѣ, на открытомъ воздухѣ мало-по-малу улетучивается и углекислыя соли кальція, магнія, желѣза, которыя ею держались въ растворѣ, выдѣляются.

Очищеніе воды. Почти всякую воду, назначенную для фармацевтическаго или хозяйственнаго употребленія, приходится подвергать предварительному очищенію. Способъ очищенія можетъ быть химическій или механическій, смотря по тому, для какой цѣли назначается очищаемая вода.—Если желаютъ жесткую воду освободить отъ бо́льшей части находящейся въ ней углекальціевой соли, то ее кипятятъ, при чемъ углекислота улетучивается и окись кальція образуетъ осадокъ, который отфильтровывается.—Чтобы дѣлать пригодною

---

[1]) Для наглядности приводимъ здѣсь (изъ Менделѣева, Основы химіи) изслѣдованія профессора Ю. К. Траппа воды рѣки Невы, которая характеризуется чрезвычайно малымъ содержаніемъ твердыхъ веществъ. Въ 100,000 ч. невской воды находятся 3,2 ч. неорганическихъ и 2,3 ч. органическихъ веществъ, т. е. всего 5,5 ч. Это одна изъ самыхъ чистыхъ водъ, въ химическомъ отношеніи, которая только извѣстна въ рѣкахъ.—Содержаніе твердыхъ веществъ въ нѣкоторыхъ другихъ рѣкахъ, по другимъ анализамъ, въ 100,000 ч. оказывается слѣдующее: въ Донѣ 12,4 ч., въ Днѣпрѣ 18,7 ч., въ Рейнѣ отъ 15,8 до 31,7 ч., въ Темзѣ, около Лондона отъ 40 до 45 ч., въ верхнихъ ея частяхъ 38,7 ч., а ниже Лондона до 1617 ч. На сколько вліяютъ на составъ воды свойства береговъ и тѣ нечистоты, которыя попадаютъ въ рѣки, видно изъ слѣдующихъ анализовъ того-же проф. Ю. Траппа; вода въ фонтанкѣ въ Петербургѣ, получающая воду изъ Невы, содержитъ въ себѣ уже 3,6 ч. неорганическихъ и 2,5 ч. органическихъ веществъ, т. е. всего 6,1 ч., вода Екатерининскаго канала, тамъ-же, — 6,6 ч., вода Ладожскаго озера — только 2,7 ч. неорганическихъ и 2 ч. органическихъ, т. е. всего 4,7 ч. твердыхъ веществъ.

для перегонки воду, содержащую амміакъ, но свободную отъ хлористыхъ соединеній, къ ней прибавляютъ немного квасцовъ и фосфорнонатріевой соли (см. Aqua destillata).—Воду, содержащую сѣроводородъ и имѣющую вслѣдствіе этого тухлый запахъ отъ гнилыхъ деревянныхъ трубъ или деревянной обшивки колодцевъ, кипятятъ и затѣмъ фильтруютъ.

Другой способъ очищенія простой воды заключается въ фильтрованіи, для чего существуетъ цѣлый рядъ приспособленій и аппаратовъ. Фильтрованіе воды можетъ имѣть задачею удаленіе нерастворенныхъ неорганическихъ соединеній и веществъ органическаго происхожденія (микроорганизмовъ) и пахучихъ веществъ, присутствіе которыхъ въ количествѣ, превышающемъ извѣстную норму, дѣлаетъ простую воду непригодною какъ для фармацевтическихъ цѣлей, такъ и для потребностей домашняго обихода и преимущественно для питья.

Самый простой способъ фильтрованія состоитъ въ пропусканіи воды черезъ обыкновенную пропускную бумагу, затѣмъ фильтруютъ сквозь песокъ, предварительно промытый соляною кислотою, или сквозь слой песка и свѣжепрокаленнаго животнаго угля. Часто употребляются особые фильтровальные аппараты, приготовленные изъ такъ наз. эластическаго угля, который получается смѣшиваніемъ въ плотную массу древеснаго съ костянымъ углемъ, опилокъ, каменно-угольнаго дегтя и асфальта. Изъ этой массы приготовляютъ при помощи сильнаго давленія круглые или полукруглые куски, которые затѣмъ обжигаются. При обжиганіи органическія вещества сгараютъ и уголь остается въ видѣ плотной, но очень пористой массы.

Вышеописанные способы очищенія воды даютъ вполнѣ удовлетворительные результаты, если вода назначается для примѣненія въ лабораторіи, гдѣ она подвергается еще предварительному кипяченію. Вода же, служащая для питья, должна быть подвергнута болѣе тщательной очисткѣ, которая заключается преимущественно въ удаленіи могущихъ въ ней встрѣчаться различныхъ болѣзнетворныхъ (патогенныхъ) организмовъ. Слѣдовательно, главное достоинство фильтра должно заключаться въ томъ, чтобы онъ былъ въ состояніи, задерживать возможно большое число находящихся въ водѣ бактерій. Различіе бактерій на вредныя и безвредныя при этомъ безъ значенія, такъ какъ не имѣется основанія предполагать, что фильтръ, пропускающій безвредныя бактеріи, будетъ задерживать вредныя. Качественное и количественное опредѣленіе бактерій въ водѣ см. ниже.

Не всѣ фильтровальные аппараты, дающіе воду для питья въ достаточномъ количествѣ, оказались способными задерживать зародыши, при продолжительномъ употребленіи они даже могутъ представлять отличную почву для развитія болѣзнетворныхъ микроорганизмовъ. Въ городахъ, гдѣ существуютъ водопроводы, послѣднее обстоятельство можетъ быть избѣгаемо относительно легко тѣмъ, что наблюденіе за чистотою доставляемой воды, гдѣ это требуется, поручаютъ свѣдущимъ лицамъ, между тѣмъ какъ пользованіе домашними фильтрами обыкновенно производится довольно небрежно, такъ что послѣдніе могутъ давать уже совсѣмъ негодную воду и все-таки еще считаться дѣйствительными.

Изъ болѣе извѣстныхъ фильтровъ для домашняго употребленія, существующихъ во множествѣ, въ различныхъ формахъ и видоизмѣненіяхъ, приводимъ здѣсь слѣдующіе.

Фильтръ Nordmeyer-Berkefeld'a состоитъ изъ толстостѣннаго, полаго цилиндра, глухаго съ одного конца, матеріаломъ для котораго служитъ такъ назы-

ваемый кремнистый туфъ. Цилиндры употребляются по одному, или для бо́льшей производительности, по нѣсколько вмѣстѣ, такимъ образомъ, что вода проходитъ сквозь стѣнки во внутреннее помѣщеніе цилиндра. Послѣдніе помѣщаются въ плотно закрываемый металлическій ящикъ, который привинчивается къ водопроводному крану или, за неимѣніемъ водопровода, соединяется съ насосомъ. Фильтрація происходитъ подъ напоромъ воды и можетъ давать до 150 ведеръ въ сутки и болѣе, смотря по числу цилиндровъ (рис. 73 и 74).

По изслѣдованіямъ, между прочимъ, Д-ра Дзержговскаго въ Институтѣ экспериментальной медицины въ С.-Петербургѣ фильтръ дѣйствуетъ очень исправно и не пропускаетъ даже самыхъ мельчайшихъ микроорганизмовъ (Врачъ. 1893 стр. 6).

Для очищенія вынимаютъ цилиндръ изъ ящика и обтираютъ снаружи мягкою щеткою или губкою луфа. Одинъ или два раза въ годъ можно положить цилиндры въ сосудъ съ холодной водой и прокипятить на огнѣ въ продолженіе 1 часа. Прежде чѣмъ подвергать новому употребленію, цилиндру даютъ остыть [1]).

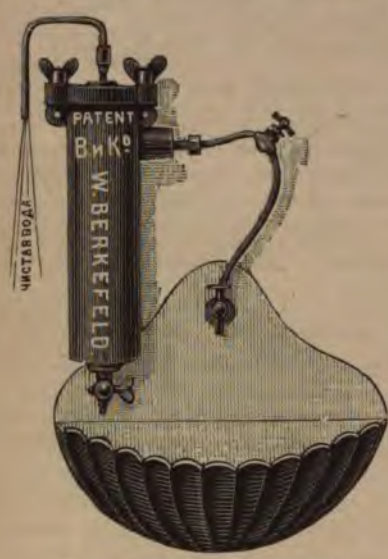


Рис. 73. При водопроводѣ.

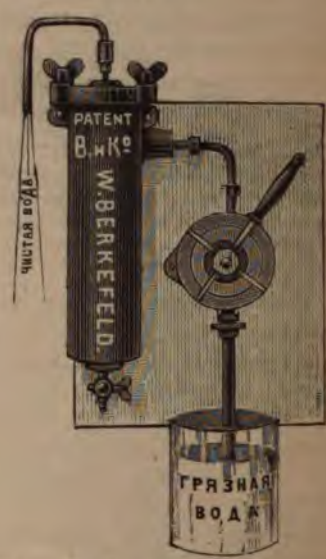


Рис. 74. Съ крыльчатымъ насосомъ гдѣ нѣтъ водопровода.

Нижній кранъ при фильтрѣ для промыванія цилиндра и стока воды изъ резервуара.

На тѣхъ же принципахъ основана конструкція извѣстнаго фильтра Chamberland-Pasteur'a, цилиндры котораго состоятъ изъ жженаго, неглазированнаго фарфора (каолина). Но фильтръ Berkefeld'a имѣетъ передъ послѣднимъ то преимущество, что фильтрованіе въ немъ происходитъ скорѣе и легче и получается значительно бо́льшее количество воды.

Въ микромембранномъ фильтрѣ Breyer'a служитъ фильтровочнымъ матеріаломъ измельченный азбестъ. Подкладкою для азбеста употребляютъ прикрѣпленную къ рамкѣ мельчайшую проволочную ткань изъ мѣди, покрытой никелемъ, на ткань помѣщенъ азбестъ превращенный въ мельчайшее состояніе посредствомъ отмучиванія. Двѣ такихъ азбестовыхъ пластинки соединяются съ азбестовою стороною вмѣстѣ, прикрѣпляются къ рамкѣ и образуютъ одинъ элементъ. Нѣсколько элементовъ помѣщаютъ въ металлическій ящикъ и послѣдній привинчиваютъ къ водопроводному крану.

Испытаніе. Для изслѣдованія воды пользуются различными способами, смотря по тому, съ какою цѣлью оно производится. Изслѣдо-

---

[1]) Фильтры Nordmeyer-Berkefeld'a продаются у Винтергальтера и К° въ Москвѣ, въ Столешниковомъ переулкѣ.

ваніе воды можетъ быть предпринято для опредѣленія достоинства воды въ гигіеническомъ или техническомъ отношеніяхъ. — Для фармацевтическихъ цѣлей довольствуются водою, которая прозрачна и безцвѣтна, не имѣетъ никакого запаха и непріятнаго вкуса, не реагируетъ на лакмусовыя бумажки, сѣроводородъ и сѣрнистый аммоній. Въ такой водѣ также не должны быть замѣтны, невооруженнымъ глазомъ, плавающія постороннія вещества или осадокъ. Далѣе, она должна быть свободна отъ органическихъ веществъ, обезцвѣчивающихъ растворъ марганцовокаліевой соли; затѣмъ она не должна содержать продуктовъ гнилостнаго разложенія, какъ амміакъ, азотистую и азотную кислоты и сѣроводородъ. Наконецъ, она не должна содержать вредныхъ металловъ (свинца, мѣди и цинка), могущихъ попасть туда отъ водопроводныхъ трубъ.

Хотя и настоящій критерій доброкачественности употребляемой воды даетъ только количественное изслѣдованіе, потому что, какъ уже сказано, пригодность или непригодность воды для извѣстной цѣли зависитъ отъ относительныхъ количествъ отдѣльныхъ составныхъ частей, но для фармацевтической цѣли часто можно довольствоваться однимъ качественнымъ опредѣленіемъ, дающимъ возможность приблизительной оцѣнки даже количества составныхъ частей, особенно, если наблюдаютъ, производитъ-ли данный реактивъ слабое или сильное помутнѣніе, значительный или незначительный осадокъ.

Къ водѣ, назначенной для питья, предъявляются уже гораздо болѣе сложныя требованія. Кромѣ испытанія ея химическими реактивами, необходимо здѣсь обращать вниманіе на результаты микроскопическаго и бактеріологическаго изслѣдованій, которыя всѣ имѣютъ одну задачу, хотя различными способами, доставить матеріалъ для оцѣнки воды съ опредѣленною цѣлью.

Задачею химическаго анализа является не только опредѣленіе извѣстныхъ постороннихъ веществъ въ водѣ, являющихся подозрительными въ гигіеническомъ отношеніи, но, такъ какъ подобныя вещества встрѣчаются въ болѣе или менѣе значительномъ количествѣ почти во всякой водѣ, также и установленіе извѣстнаго предѣла, до котораго можно допускать присутствіе въ водѣ выше указанныхъ подозрительныхъ веществъ, считая при этомъ воду еще пригодною для употребленія. — Микроскопическому и бактеріологическому изслѣдованію принадлежитъ опредѣленіе организованныхъ существъ, которыя въ послѣднее время болѣе и болѣе признаются причиною эпидемически появляющихся болѣзней. Въ послѣднемъ случаѣ, однакожъ, нельзя довольствоваться единичнымъ изслѣдованіемъ, но слѣдуетъ развивать присутствующіе зародыши и подвергать изслѣдованію, когда развитіе ихъ достигло высшую степень. Съ изслѣдуемою водою въ такихъ случаяхъ производятъ культуры, бо́льшею частію, прибавляя къ ней питательные растворы (см. ниже).

Химическое изслѣдованіе.

Чтобы собирать воду для изслѣдованія, пользуются чистыми бутылками, съ притертыми стеклянными, или покрытыми парафиномъ, простыми пробками. Послѣднія опускаются въ изслѣдуемую воду, причемъ по возможности стараются, не дѣлать воду мутною. Изъ колодцевъ и водопроводныхъ трубъ находящуюся въ трубахъ воду выпускаютъ и затѣмъ берутъ пробу. Передъ окончательнымъ наполненіемъ бутылку нѣсколько разъ выполаскиваютъ изслѣдуемою водою. При сохраненіи въ водѣ происходятъ различные процессы броженія и гніенія, при чемъ амміакъ и азотистая кислота превращаются въ азотную кислоту, въ

виду чего, для полученія ясной картины состава воды, послѣдняя должна подвергаться изслѣдованію возможно скорѣе. Для сохраненія воды Сальковскій предлагаетъ ее взбалтывать съ небольшимъ количествомъ хлороформа, препятствующаго выше указаннымъ процессамъ броженія.

Качественное изслѣдованіе. 1) Прозрачность и безцвѣтность опредѣляются тѣмъ, что наполняютъ изслѣдуемою водою цилиндръ изъ бѣлаго стекла, около 70 cm. длины и 20 mm. ширины и смотрятъ сквозь воду на подставленный листъ бѣлой бумаги. Въ сомнительныхъ случаяхъ держатъ рядомъ для провѣрки другой цилиндръ съ прозрачною перегнанною водою.

2) На запахъ испытываютъ, нагрѣвая около 200 ccm. воды въ стклянкѣ съ широкимъ горломъ до 40—50°, при чемъ опредѣляется присутствіе въ водѣ сѣроводорода, свѣтильнаго газа (отъ лопнувшей или не очень плотной газопроводной трубы въ близости колодца) и пахучихъ продуктовъ гніенія органическихъ веществъ.

3) Вкусъ опредѣляется обыкновенно послѣ нагрѣванія воды до 18—20°; вода, содержащая мало углекислоты, имѣетъ непріятный вкусъ.

4) Реакція установляется посредствомъ чувствительной лакмусовой или куркумовой бумаги, которую оставляютъ въ водѣ около 10 минутъ; съ перегнанною водою производятъ провѣрочную реакцію.

5) Органическія вещества. 100 ccm. испытуемой воды подкисляютъ 10 ccm. разведенной сѣрной кислоты, уд. в. 1,067 и кипятятъ; затѣмъ эту жидкость подкрашиваютъ растворомъ марганцовокаліевой соли (1 : 1000) и снова кипятятъ въ продолженіе 5 минутъ; при этомъ не должно происходить обезцвѣчиванія розовой жидкости.

6) Амміакъ. Очень слабые растворы амміака даютъ съ реактивомъ Nessler'a желтое окрашиваніе или желто-красный осадокъ (см. стр. 309).—Въ водѣ, содержащей двууглекислыя соли кальція и магнія въ значительныхъ слѣдахъ, получаются осадки съ свободнымъ ѣдкимъ кали, состоящіе изъ углекислаго кальція или магнія, обыкновенно бѣлые или желтоватые. Реактивъ Nessler'a доказываетъ присутствіе амміака, слѣдовательно, только тогда, если безцвѣтная вода окрашивается или слабо окрашенная вода принимаетъ болѣе глубокій цвѣтъ или, наконецъ, если реактивъ вызываетъ красно-желтый осадокъ.

Въ реактивную трубочку, выполосканную нѣсколько разъ чистою, не содержащею амміака, перегнанною водою, помѣщаютъ 20 ccm. изслѣдуемой воды, прибавляютъ посредствомъ градуированной пипетки $^1/_2$ ccm. реактива Nessler'a и наблюдаютъ, появится-ли въ жидкости въ теченіе 15 минутъ желтое окрашиваніе или красно-желтый осадокъ.

Только въ описанномъ случаѣ можно считать доказаннымъ присутствіе амміака въ водѣ. Появляющійся бѣлый или свѣтложелтый осадокъ при этомъ не принимается во вниманіе.

7) Азотистая кислота, освобожденная изъ своихъ солей посредствомъ сѣрной кислоты, выдѣляетъ изъ іодистаго калія свободный іодъ, который въ свою очередь окрашиваетъ въ синій цвѣтъ прибавленный растворъ крахмала съ іодистымъ цинкомъ. Но послѣдняя реакція, т. е. окрашиваніе раствора крахмала, происходитъ при описанныхъ условіяхъ иногда даже въ отсутствіи азотистой кислоты, а именно, когда въ водѣ находится болѣе значительное количество желѣзныхъ

солей. Въ такомъ случаѣ испытаніе на азотистую кислоту остается безъ результата.

Прежде всего убѣждаются въ отсутствіи солей окиси желѣза, взбалтывая въ реактивной трубочкѣ около 20 ccm. воды съ 3—4 каплями соляной кислоты и 4—5 каплями раствора желтой кровяной соли. Въ присутствіи желѣзныхъ солей появится синее окрашиваніе или такой же осадокъ изъ берлинской сини.

Только послѣ того, какъ убѣдились въ отсутствіи желѣзныхъ соединеній, производится испытаніе на азотистую кислоту. Для этой цѣли отмѣряютъ въ чистую реактивную трубочку 20 ccm. воды, прибавляютъ 1 ccm. раствора крахмала съ іодистымъ цинкомъ, 1 ccm. раствора іодистаго калія (1 : 400 Aq.) и $^1/_2$ ccm. разведенной сѣрной кислоты, взбалтываютъ и оставляютъ на 15 минутъ въ мѣстѣ, защищенномъ отъ непосредственнаго дѣйствія солнечныхъ лучей.

Появленіе синяго окрашиванія въ теченіе выше указаннаго времени свидѣтельствуетъ о присутствіи значительнаго количества азотистой кислоты. Окрашиваніе, происходящее послѣ означеннаго срока, не принимается во вниманіе, такъ какъ оно можетъ имѣть причиною или слишкомъ незначительное количество азотистой кислоты или неизбѣжное разложеніе раствора іодистаго калія подъ вліяніемъ свѣта.

Растворъ іодистаго калія долженъ быть совершенно свободенъ отъ іодной кислоты и свободнаго іода; по этому его по временамъ подвергаютъ провѣрочному испытанію, производя выше указанную реакцію съ 20 ccm. перегнанной воды. Въ теченіе 15 минутъ не должно происходить синяго окрашиванія.

Азотистая кислота и амміакъ находятся въ легко замѣчаемомъ количествѣ только въ сильно загрязненной водѣ. Слѣды, разумѣется, встрѣчаются уже въ дождевой водѣ и такимъ образомъ оказываются и въ другихъ водахъ; по этому не придается значенія не совсѣмъ ясно выражающимся реакціямъ.

8) Сѣроводородъ часто встрѣчается въ фабричныхъ сточныхъ водахъ, городскихъ колодцахъ и проч. Онъ образуется тамъ, гдѣ изъ сѣрнокислыхъ солей возстановляются сѣрнистыя соединенія посредствомъ органическихъ веществъ, находящихся въ разложеніи. Въ свободномъ видѣ сѣроводородъ можетъ оказаться въ водѣ вслѣдствіе разложенія органическихъ веществъ, содержащихъ сѣру. Въ послѣднемъ случаѣ онъ легко опредѣляется запахомъ или тѣмъ, что бумагу, смоченную слабымъ растворомъ уксусносвинцовой соли, помѣщаютъ въ горлышко стклянки съ испытуемою водою, между пробкою и шейкой послѣдней, при чемъ, по истеченіи нѣсколько часовъ, бумага почернѣетъ отъ сѣрнистаго свинца.

Для химическаго опредѣленія сѣроводорода смѣшиваютъ въ стклянкѣ съ притертою пробкою около 300 ccm. изслѣдуемой воды съ 2 ccm. раствора угленатріевой соли (1 : 2) и 1 ccm. раствора ѣдкаго натра и появившейся мути даютъ осѣсть. Черезъ 1—2 часа переливаютъ прозрачную жидкость въ высокій, узкій стеклянный цилиндръ и прибавляютъ около 3 ccm. щелочнаго раствора свинца [1]). Появляющееся бурое окрашиваніе или черный осадокъ происходитъ отъ сѣрнистаго свинца.

[1]) 1 ч. свинцоваго сахара растворяютъ въ 10 ч. перегнанной воды и прибавляютъ столько раствора ѣдкаго натра, пока появляющійся въ началѣ осадокъ снова не растворится.

9) Вода, протекающая сквозь водопроводныя трубы, можетъ содержать слѣды свинца, мѣди и цинка. Послѣдніе легко растворяются въ мягкой водѣ, проходящей сквозь металлическія трубы, преимущественно свинцовыя или цинковыя, особенно, если трубы по временамъ опоражниваются, слѣдовательно, на нихъ попеременно дѣйствуетъ воздухъ и вода. Примѣси свинца въ водѣ могутъ появляться въ такомъ количествѣ, что продолжительное употребленіе подобной воды вызываетъ хроническое отравленіе свинцомъ.

Еще легче подвергается попеременному дѣйствію воздуха и воды цинкъ, хотя до сихъ поръ еще не было замѣчено вреднаго для здоровья дѣйствія воды, содержащей соединенія цинка.

Для испытанія на вредные металлы выпариваютъ до суха 5 литровъ воды, предварительно подкисленной уксусной кислотою, остатокъ растворяютъ въ небольшомъ количествѣ перегнанной воды, растворъ процѣживаютъ и испытываютъ реактивами на свинецъ, мѣдь и цинкъ.

Свинецъ и мѣдь. Къ раствору сухаго остатка въ перегнанной водѣ прибавляютъ соляную кислоту до кислой реакціи и насыщаютъ сѣроводородомъ. Появляющійся при этомъ черный осадокъ изслѣдуется на свинецъ и мѣдь. Для опредѣленія послѣднихъ помѣщаютъ черный осадокъ съ фильтра въ фарфоровую чашечку и обливаютъ небольшимъ количествомъ крѣпкой азотной кислоты, въ которой онъ при нагрѣваніи растворяется, выдѣляя сѣру, фильтрованный прозрачный растворъ выпаривается до суха, чтобы его освободить отъ избытка азотной кислоты и остатокъ растворяется въ водѣ.

Свинецъ. Къ водному раствору прибавляютъ сѣрную кислоту и немного спирта. Бѣлый кристаллическій осадокъ состоитъ изъ сѣрносвинцовой соли, которая посредствомъ сѣрнистаго аммонія превращается въ нерастворимый сѣрнистый свинецъ.

Мѣдь. Отфильтрованную отъ сѣрносвинцовой соли жидкость раздѣляютъ на двѣ части.

a) Одну часть пресыщаютъ амміакомъ; интенсивное синее окрашиваніе указываетъ на присутствіе мѣди.

b) Другую часть смѣшиваютъ съ растворомъ желтой кровяной соли. Въ присутствіи мѣди происходитъ бурокрасный осадокъ, состоящій изъ мѣдножелѣзистоціанистой соли.

Цинкъ. Отфильтрованная отъ сѣрнистаго свинца и сѣрнистой мѣди жидкость, или насыщенная сѣроводородомъ въ отсутствіи послѣднихъ, смѣшивается съ небольшимъ избыткомъ уксуснонатріевой соли, причемъ связывается свободная соляная и освобождается уксусная кислота. Теперь снова пропускаютъ въ растворъ сѣроводородъ.—Образованіе бѣлаго осадка зависитъ отъ присутствія цинка, выдѣляющагося при данныхъ условіяхъ въ видѣ сѣрнистаго цинка. Для болѣе точнаго опредѣленія цинка осадокъ растворяютъ въ крѣпкой соляной кислотѣ. Изъ такого раствора выдѣляютъ амміакъ или ѣдкій натръ гидрокись цинка, которая растворяется въ избыткѣ осадителей. Въ амміачномъ или щелочномъ растворѣ сѣрнистый аммоній вызываетъ бѣлый осадокъ, состоящій изъ сѣрнистаго цинка.

Количественное изслѣдованіе. 1) Опредѣленіе плавающихъ веществъ. 2000 ccm. изслѣдуемой воды оставляютъ на нѣсколько дней въ прохладномъ мѣстѣ въ стклянкѣ съ притертой пробкой и собираютъ осадокъ на просушенномъ при 100° и взвѣшанномъ фильтрѣ, вѣсъ золы котораго извѣстенъ. Прибавленіе въ вѣсѣ просушеннаго снова при 100° фильтра зависитъ отъ количества плавающихъ въ водѣ постороннихъ веществъ. Чтобы узнать, сколько изъ нихъ неорганическаго происхожденія, сжигаютъ фильтръ вмѣстѣ съ содержаніемъ въ платиновомъ тиглѣ, прибавляютъ нѣсколько капель раствора углеамміачной соли, чтобы превратить обратно окиси кальція и магнія въ углекислыя соединенія, высушиваютъ, накаливаютъ осторожно и, послѣ охлажденія въ эксиккаторѣ, взвѣшиваютъ.

Прежде чѣмъ приступить къ изслѣдованію растворенныхъ въ водѣ веществъ, плавающія въ ней вещества удаляются или осажденіемъ или посредствомъ фильтрованія сквозь совершенно чистую пропускную бумагу.

2) Опредѣленіе сухаго остатка. 300—500 ccm. воды помѣщаютъ въ предварительно взвѣшанную, не очень маленькую платиновую или никелевую чашку и выпариваютъ до суха въ водяной банѣ, въ защищенномъ отъ пыли мѣстѣ. Чашка съ остаткомъ просушивается въ паровой банѣ до постояннаго вѣса, т. е. пока два послѣдовательныхъ взвѣшиванія не дадутъ одного и того же результата.

Смотря по тому, было-ли взято 300 или 500 ccm. воды, полученные миллиграммы сухаго остатка дѣлятъ на 3 или 5, чтобы узнать количество сухаго остатка въ 100,000 ч. воды. Напр.

1) 300 ccm. воды Nr a давали 0,438 g. сухаго остатка.
2) 500 ccm. „ Nr b „ 0,129 g. „ „

100,000 ч. содержатъ по этому

вода	сухой остатокъ
Nr a	146,00 частей
Nr b	25,80 „

3) Опредѣленіе органическихъ веществъ. Количество находящихся въ водѣ нелетучихъ органическихъ соединеній узнается приблизительно при опредѣленіи минеральныхъ веществъ, находящихся въ сухомъ остаткѣ послѣ выпариванія воды. Разницу въ вѣсѣ между остаткомъ послѣ высушиванія при 100° и послѣ накаливанія, составляютъ органическія вещества. Но если желаютъ также опредѣлить и улетучивающіяся съ водяными парами органическія соединенія, то это можетъ быть достигнуто только пользованіемъ общими свойствами органическихъ веществъ, поддающихся опредѣленію. Въ этомъ отношеніи имѣетъ значеніе свойство органическихъ веществъ, возстановлять марганцовокаліевую соль, красный растворъ который при этомъ обезцвѣчивается. Изъ количества обезцвѣченнаго раствора марганцовокаліевой соли, извѣстной крѣпости, видно, находится-ли въ водѣ большое или только незначительное количество органическихъ веществъ.

Щавелевая кислота разлагается марганцовокаліевою солью на углекислоту и воду, поглощая кислородъ; при этомъ требуется для окисленія 1 ч. щавелевой кислоты опредѣленное количество марганцовокаліевой соли. Этимъ свойствомъ пользуются для установленія титра марганцовокаліеваго раствора, т. е. для опредѣленія его окислительной способности. Послѣдняя, однакожъ, легко мѣняется, почему ее по временамъ контролируютъ, опредѣляя, сколько требуется марганцовокаліеваго раствора для окисленія раствора щавелевой кислоты извѣстной крѣпости.

Такъ какъ разложеніе органическихъ веществъ посредствомъ марганцовокаліеваго раствора не совершается гладко, то берутъ послѣдній растворъ въ избыткѣ, разлагаютъ избытокъ извѣстнымъ количествомъ раствора щавелевой кислоты и опредѣляютъ, сколько марганцовокаліеваго раствора потребуется для разложенія оставшагося раствора щавелевой кислоты. Реакція считается оконченною, когда подкисленный сѣрной кислотой и нагрѣтый до кипѣнія растворъ щавелевой кислоты окрашивается въ красный цвѣтъ. Изъ всего израсходованнаго марганцовокаліеваго раствора вычисляютъ то количество, которое потребовалось для разложенія щавелевой кислоты и, такимъ образомъ, узнаютъ

количество марганцовокаліеваго раствора, послужившаго для окисленія органическихъ веществъ.

Отмѣряютъ 100 ccm. изслѣдуемой воды и помѣщаютъ въ колбочку, тщательно выполосканную перегнанною водою. Затѣмъ прибавляютъ 10 ccm. разведенной сѣрной кислоты (1 + 3 объема) и изъ бюретки 10 ccm. марганцовокаліеваго раствора [1]) и кипятятъ въ продолженіе 10 минутъ.

Теперь смѣшиваютъ жидкость съ 10 ccm. раствора щавелевой кислоты [2]), взбалтываютъ до обезцвѣченія и прибавляютъ каплями изъ градуированной бюретки марганцовокаліевый растворъ къ горячей жидкости, пока послѣдняя капля не вызоветъ слабо красное окрашиваніе, не исчезающее, по крайней мѣрѣ, въ продолженіе 5 минутъ.

10 ccm. титрованнаго раствора щавелевой кислоты требуютъ для окисленія ровно 3,16 mg. сухой марганцовокаліевой соли; это количество находится именно въ той порціи марганцовокаліеваго раствора, которая на самомъ дѣлѣ израсходовалась для окисленія 10 ccm. титрованнаго раствора щавелевой кислоты, какъ это будетъ описано ниже при опредѣленіи окислительной способности раствора марганцовокаліевой соли.

Для опредѣленія количества сухой марганцовокаліевой соли въ израсходованномъ для опредѣленія органическихъ веществъ въ водѣ числѣ куб. сантиметровъ марганцовокаліеваго раствора, умножаютъ послѣднее на $\frac{3,16}{x}$, при чемъ x обозначаетъ необходимое для окисленія 10 ccm. раствора щавелевой кислоты число куб. сантиметровъ марганцовокаліеваго раствора. Этимъ получается число миллиграммовъ сухой марганцовокаліевой соли для находящихся въ 100 ccm. или 100 g. воды органическихъ веществъ и, такъ какъ 100 g. соотвѣтствуютъ 100,000 mg., узнается и количество марганцовокаліевой соли, потребной для окисленія органическихъ веществъ, находящихся въ 100,000 ч. воды.

Примѣръ:

было взято: воды	100 ccm.
прибавлено: марганцовокаліеваго раствора	10 ccm.
раствора щавелевой кислоты	10 ccm.
послѣ кипяченія: марганцовокаліеваго раствора	5,6 ccm.

Слѣдовательно истрачено марганцовокаліеваго раствора 10 + 5,6 = 15,6 ccm.

Въ этомъ примѣрѣ предполагается, что 10 ccm. раствора щавелевой кислоты соотвѣтствуютъ 11 ccm. марганцовокаліеваго раствора, по этому изъ 15,6 ccm. высчитываютъ 11 ccm.

Слѣдовательно было израсходовано для окисленія органическихъ веществъ въ 100 ccm. воды марганцовокаліеваго раствора ..... 4,6 ccm.

Послѣдніе соотвѣтствуютъ согласно выше изложенному правилу $\frac{4,6 \times 3,16}{11} =$ 1,32 mg. сухой марганцовокаліевой соли, которые возстановили органическія вещества, находящіяся въ 100 g. воды, или на 100,000 ч. было израсходовано 1,32 ч. сухой марганцовокаліевой соли.

---

[1]) Титрованный марганцовокаліевый растворъ (0,34 g. въ литрѣ, приблизительно $^1/_{100}$ — нормальный) приготовляется растворѐніемъ 0,17 g. кристаллической марганцовокаліевой соли въ 500 ccm. воды. Передъ употребленіемъ всякій разъ устанавливается его титръ по отношенію къ щавелевой кислотѣ.

[2]) Титрованный растворъ щавелевой кислоты (0,63 g. въ литрѣ = $^1/_{100}$ — нормальный) держится въ темномъ мѣстѣ очень долго, около $^1/_2$ года; послѣ этого времени приготовляется свѣжая жидкость, растворяя 0,315 g. кристаллической, чистой щавелевой кислоты въ 500 ccm. перегнанной воды.

Если при окисленіи органическихъ веществъ, находящихся въ 100,000 ч. воды, требуется болѣе 1 ч. сухой марганцовокаліевой соли, то послѣднее обстоятельство принимается къ свѣдѣнію при опредѣленіи доброкачественности воды.

Въ марганцовокаліевомъ растворѣ, который хотя легко измѣняется, но все-таки отъ этого не дѣлается негоднымъ, по временамъ провѣряется цифра x въ формулѣ $\frac{3,16}{x}$, т. е. установляется, въ какомъ количествѣ куб. сантиметровъ раствора находятся 3,16 mg. сухой, неразложившейся марганцовокаліевой соли. Для этой цѣли нагрѣваютъ въ колбочкѣ до кипѣнія 90 ccm. чистой, перегнанной воды съ 100 ccm. раствора щавелевой кислоты и 100 ccm. разведенной сѣрной кислоты и прибавляютъ выше указаннымъ способомъ столько марганцовокаліеваго раствора, пока послѣдняя капля не вызоветъ въ жидкости краснаго окрашиванія, не исчезающаго, по крайней мѣрѣ, въ продолженіе 5 минутъ. Такимъ образомъ узнается число куб. сантиметровъ марганцовокаліеваго раствора, соотвѣтствующее 10 ccm. раствора щавелевой кислоты; послѣднее же обозначаетъ x въ формулѣ $\frac{3,16}{x}$.

4) Опредѣленіе хлористаго натрія. Растворъ хлористаго натрія даетъ съ растворомъ азотносеребряной соли бѣлый осадокъ изъ хлористаго серебра. Для разложенія извѣстнаго количества хлористаго натрія требуется опредѣленное количество азотносеребряной соли. Окончаніе реакціи легко замѣчается, если къ раствору прибавляютъ немного хромовокаліевой соли. Послѣ разложенія всего количества хлористаго натрія осадокъ принимаетъ желтый цвѣтъ, вслѣдствіе образованія хромовосеребряной соли. При употребленіи извѣстныхъ количествъ воды и раствора азотносеребряной соли извѣстной крѣпости опредѣляется количество хлористаго натрія изъ количества израсходованнаго до появленія желтаго окрашиванія раствора азотносеребряной соли.

100 ccm. воды помѣщаютъ въ колбочку, выполосканную прегнанною водою, прибавляютъ 3 капли раствора хромовокаліевой соли и титруютъ $^1/_{10}$ — нормальнымъ растворомъ азотносеребряной соли, пока образующійся осадокъ, въ началѣ желтый, со временемъ не приметъ желтоватаго цвѣта, не исчезающаго при взбалтываніи.

1 ccm. раствора азотносеребряной соли разлагаетъ 5,85 mg. хлористаго натрія. При умноженіи числа куб. сантиметровъ израсходованнаго $^1/_{10}$ — нормальнаго раствора азотносеребряной соли на 5,85 получается число миллиграммовъ хлористаго натрія, находящееся въ 100,000 ч. воды.

Примѣръ: Для разложенія хлористаго натрія въ 100 ccm. воды было истрачено 1,6 ccm. раствора серебра, въ этихъ 100 ccm. или въ 100,000 ч. находятся слѣдовательно $1,6 \times 5,85 = 9,36$ ч. хлористаго натрія.

Если вода содержитъ въ 100,000 ч. болѣе 6 частей хлористаго натрія, то послѣднее обстоятельство принимается къ свѣдѣнію при опредѣленіи степени загрязненія воды.

5) Опредѣленіе жесткости воды. Жесткость воды, основанная на количествѣ находящихся въ ней солей кальція и магнія, выражается въ градусахъ, опредѣляемыхъ названіями нѣмецкихъ и французскихъ. Одинъ нѣмецкій градусъ соотвѣтствуетъ 1 ч. окиси кальція (Ca O); французскій же градусъ равняется 1 ч. углекальціевой соли ($Ca CO_3$) или эквивалентному послѣдней количеству углемагніевой соли въ 100,000 ч. воды. Такъ какъ окиси кальція и магнія при смѣшеніи съ растворомъ мыла образуютъ нерастворимыя кальціевыя и магніевыя мыла, слѣдовательно мыльный растворъ пѣнится при взбалтываніи съ водою только послѣ полнаго выдѣленія кальціевыхъ и магніевыхъ солей, то посредствомъ раствора мыла извѣстной крѣпости можно приблизительно опредѣлить жесткость воды.

При кипяченіи воды выдѣляется, какъ извѣстно, большая часть двууглекислыхъ солей кальція и магнія въ видѣ углекислыхъ солей, между тѣмъ какъ сѣрнокислыя, азотнокислыя и хлористыя соли остаются въ растворѣ. Жесткость, которую имѣетъ не кипяченная вода, называютъ общею, жесткость воды, кипяченной и смѣшанной съ перегнанною водою до первоначальнаго объема — постоянною, а разницу между ними временною жесткостью.

а) Опредѣленіе общей жесткости. Для этого требуется:

Растворъ азотнобаріевой соли. 0,574 g. чистой, просушенной при 100° азотнобаріевой соли растворяютъ въ перегнанной водѣ до 1 литра. 100 ccm. этого раствора содержатъ соотвѣтствующее 22 mg. углекальціевой соли количество барія и въ 40 ccm. его находится эквивалентное 8,8 mg. углекальціевой соли количество барія; растворъ, слѣдовательно, показываетъ жесткость, соотвѣтствующую 22 французскимъ градусамъ.

Приготовленіе титрованнаго раствора мыла. 150 ч. свинцоваго пластыря (Empl. Plumbi simpl.) растапливаютъ въ водяной банѣ и смѣшиваютъ съ 40 ч. углекаліевой соли, пока не получится однообразная масса. Послѣдняя извлекается крѣпкимъ спиртомъ, жидкость фильтруется послѣ осажденія, изъ фильтрата отгоняется спиртъ и мыло высушивается въ водяной банѣ.—10 ч. приготовленнаго такимъ образомъ мыла растворяютъ въ 260 ч. горячаго 56% — спирта (уд. в. 0,9226), фильтруютъ, если нужно, еще горячій растворъ и послѣ остыванія наливаютъ въ градуированную бюретку, такъ наз. гидротиметръ [1]), ровно до черточки, находящейся выше 0. Затѣмъ отмѣряютъ 40 ccm. выше указаннаго раствора азотнобаріевой соли въ круглую стклянку съ притертою пробкою, емкости 60—80 ccm., имѣющую черточку на 40 ccm. и прибавляютъ изъ гидротиметра растворъ мыла, поступая при этомъ слѣдующимъ образомъ. Бюретку обхватываютъ большимъ и среднимъ пальцами и закрываютъ широкое отверстіе указательнымъ пальцемъ. Нагибая осторожно бюретку и отдаляя указательный палецъ отъ отверстія, впускаютъ немного раствора мыла въ стклянку, содержащую 40 ccm. раствора азотнобаріевой соли. Затѣмъ беруть стклянку въ лѣвую руку, придерживаютъ пробку большимъ пальцемъ и взбалтываютъ крѣпко сверху внизъ. Наконецъ прибавляютъ растворъ мыла по каплямъ, пока появляющаяся на поверхности жидкости пѣна болѣе не исчезнетъ въ теченіе 5 минутъ и отмѣчаютъ количество израсходованнаго раствора мыла. Если послѣдняго потребовалось менѣе 22 градусовъ гидротиметра, то слишкомъ крѣпкій растворъ мыла разбавляютъ 56% — спиртомъ до тѣхъ поръ, пока 22° раствора мыла не будутъ соотвѣтствовать 40 ccm. азотнобаріеваго раствора.

Если въ холодное время года въ растворѣ мыла появляются хлопья, то закрытую стклянку съ растворомъ ставятъ въ теплую воду; титръ этимъ не мѣняется.

Растворъ мыла имѣетъ, слѣдовательно, такую крѣпость, что 22° въ состояніи разлагать 8,8 mg. углекальціевой соли, находящейся въ ра-

[1]) Въ гидротиметрѣ помѣщеніе, занимаемое 2,4 ccm., раздѣлено на 23 равныя части, такъ наз. градусы (°). Такъ какъ 40 ccm. перегнанной воды требуютъ для образованія пѣны 1° раствора мыла, который при опредѣленіи въ изслѣдуемой водѣ исчитывается изъ общаго числа, то въ виду облегченія 0 черточка на бюреткѣ помѣщена на 1° ниже, но при титрованіи растворъ мыла всегда наливается до черточки выше 0.

створенномъ состоянiи посредствомъ свободной углекислоты, или какой нибудь другой соли щелочныхъ земель въ 40 ccm. воды, образуя при окончанiи реакцiи пѣну. Но если 40 ccm. воды содержатъ 8,8 mg. углекальцiевой соли, то въ 100 ccm. такой же воды находятся $8,8 \times 2,5 = 22$ mg. указанной соли, т. е. 22° раствора мыла указываютъ на 22 mg. углекальцiевой соли въ 100 g. воды. Каждый градусъ раствора мыла соотвѣтствуетъ, слѣдовательно, 1 ч. углекальцiевой соли въ 100,000 ч. воды или равняется 1 французскому градусу жесткости. Для превращенiя французскихъ градусовъ въ нѣмецкiе, т. е. части окиси кальцiя (Ca O) въ 100,000 ч. воды, первые умножаются на 0,56.

При опредѣленiи, которое производится въ 40 ccm. воды такъ же, какъ описано выше, обращаютъ вниманiе на то, что вода, требующая до образованiя пѣны болѣе 30° мыла, должна быть предварительно разбавлена перегнанною водою, такъ какъ выше этой цифры происходятъ неточности. Въ такомъ случаѣ берутъ 10 или 20 ccm. воды, разбавляютъ въ выше описанной стклянкѣ до черточки перегнанною водою и производятъ опытъ, какъ указано. Результатъ вычисляется на 40 ccm. воды.

Примѣръ. Было взято 10 ccm. воды, разбавленныхъ затѣмъ перегнанною водою до 40 ccm.; израсходовано было 10° раствора мыла. Общая жесткость получается $= 10 \times 4 = 40°$ французскихъ или $40 \times 0,56 = 22,4°$ нѣмецкихъ.

Загрязненныя воды обыкновенно имѣютъ высокiя цифры жесткости. Признакомъ такого загрязненiя служитъ жесткость воды, превышающая 36 французскихъ или 20 нѣмецкихъ градусовъ.

b) Опредѣленiе постоянной жесткости (испытанiе на сѣрную кислоту). Въ загрязненной водѣ часто находятся сѣрнокислыя соли щелочныхъ металловъ рядомъ съ сѣрнокальцiевою и сѣрномагнiевою солями; но наибо́льшая часть находящейся въ грязной водѣ сѣрной кислоты связана съ кальцiемъ и въ незначительной степени съ магнiемъ. Опредѣленiе постоянной жесткости даетъ, слѣдовательно, отвѣтъ на вопросъ о количествѣ сѣрной кислоты въ изслѣдуемой водѣ.

Опредѣленiю постоянной жесткости предшествуетъ качественное испытанiе на сѣрную кислоту. Съ этой цѣлью смѣшиваютъ въ пробиркѣ 20 ccm. воды съ 5 каплями соляной кислоты и 8—10 каплями раствора хлористаго барiя; въ присутствiи сѣрной кислоты получается бѣлый осадокъ сѣрнобарiевой соли.

Только въ послѣднемъ случаѣ приступаютъ къ опредѣленiю постоянной жесткости, которая производится въ кипяченной водѣ тѣмъ же способомъ, который употребляется при опредѣленiи общей жесткости въ некипяченной водѣ.

Въ колбочку помѣщаютъ 100 ccm. воды и кипятятъ ихъ въ продолженiе $^1/_2$ часа, замѣняя по временамъ испарившуюся воду перегнанною. Наконецъ выливаютъ въ градуированный цилиндръ, наполняютъ до 100 ccm.-черточки, фильтруютъ и опредѣляютъ жесткость въ 40 ccm. фильтрата по описанному выше способу.

Изъ опредѣленныхъ такимъ образомъ французскихъ градусовъ жесткости вычисляютъ нѣмецкiе градусы умноженiемъ первыхъ на 0,56. Изъ послѣднихъ высчитываютъ 2, какъ занятыхъ оставшеюся въ растворѣ углекальцiевою солью. Остатокъ, умноженный на 1,43, обозначаетъ части сѣрной кислоты, находящiяся въ 100,000 ч. воды, въ связи съ кальцiемъ и магнiемъ.

Примѣръ. Постоянная жесткость была опредѣлена 12 французскими или $12 \times 0{,}56 = 6{,}72$ нѣмецкими градусами. Послѣдніе соотвѣтствуютъ $6{,}72 - 2 = 4{,}72 \times 1{,}43 = 6{,}75$ частямъ сѣрной кислоты въ 100,000 ч. воды.

На постоянную жесткость обращаютъ вниманіе при опредѣленіи загрязненности воды, если она превышаетъ 16 французскихъ = 9 нѣмецкимъ градусовъ или, другими словами, если въ 100,000 ч. воды находятся болѣе чѣмъ $9 - 2 = 7 \times 1{,}43 = 10$ частей сѣрной кислоты, связанной съ кальціемъ и магніемъ.

(Изъ Tiemann und Gärtner. Untersuchung des Wassers. 1889).

Микроскопическое и бактеріологическое изслѣдованіе [1]).

Между тѣмъ какъ химическій анализъ воды, употребляемой для питья, въ домашнемъ обиходѣ и для разныхъ техническихъ цѣлей, доведенъ до совершенства и находитъ примѣненіе въ обширныхъ размѣрахъ, микроскопическое изслѣдованіе обратило на себя мало вниманія. Но съ тѣхъ поръ, какъ стали убѣждаться, что многія инфекціонныя болѣзни съ несомнѣнностью, другія—съ вѣроятностью имѣютъ причиною микроорганизмы, микроскопическое изслѣдованіе воды начало пріобрѣтать большее значеніе. Затѣмъ, вслѣдствіе знаменитыхъ изслѣдованій Koch'a и Pasteur'a, прибавился къ химическому и микроскопическому способамъ изслѣдованія еще третій способъ — бактеріологическій, занимающій въ данное время первенствующее положеніе, вслѣдствіе того, что вода способствуетъ въ значительной степени распространенію патогенныхъ (болѣзнетворныхъ) микроорганизмовъ.

Хотя до сихъ поръ намъ извѣстно лишь очень небольшое число случаевъ, въ которыхъ удалось доказать присутствіе патогенныхъ микроорганизмовъ въ питьевой водѣ, но и эти немногочисленные случаи имѣютъ рѣшающее значеніе, въ виду того, что вслѣдствіе химическаго и микроскопическаго анализа приходится во многихъ случаяхъ признавать воду пригодною для употребленія, но одно бактеріологическое изслѣдованіе обнаруживаетъ ея вредность и опасность въ выше указанномъ отношеніи.

Чтобы доказать существованіе въ водѣ бактерій и для опредѣленія ихъ количества пользуются микроскопическимъ изслѣдованіемъ и способами культивированія ихъ на искусственныхъ питательныхъ средахъ, различными методами, о которыхъ будетъ сказано ниже.

Прежде чѣмъ приступить къ изложенію различныхъ способовъ изслѣдованія, требуется предпослать краткое описаніе необходимыхъ аппаратовъ и предварительныхъ манипуляцій.

Стерилизація имѣетъ цѣлью освободить питательную среду и разныя необходимыя для бактеріологическихъ работъ принадлежности отъ микроорганизмовъ и ихъ зародышей, чтобы получить на ней такъ наз. чистую культуру желаемаго микроорганизма. Методы стерилизаціи можно раздѣлить на двѣ группы. Первая группа пользуется дѣйствіемъ различныхъ химическихъ реагентовъ, напр.: сулемою, карболовою кислотою, вообще, такъ наз. антисептическими средствами. По извѣстнымъ причинамъ она пригодна, впрочемъ, только для стерилизаціи посуды, инструментовъ и прочихъ принадлежностей, но не для обезпложиванія питательныхъ средъ. Гораздо важнѣе и раціональнѣе примѣненіе второй группы методовъ стерилизаціи—съ помощью высокой температуры. При пользованіи послѣднимъ способомъ стерилизаціи слѣдуетъ припомнить, что, вегетативныя формы погибаютъ уже при 70—100° С., споры гибнутъ только при 115—120° С. Въ виду этого обстоятельства пользуются идеею Tyndall'я, состоящею въ томъ, что если въ какомъ либо питательномъ субстратѣ имѣются споры, то они убиваются въ видѣ вегетативныхъ формъ, стерилизуя питательный субстратъ нѣсколько дней подрядъ, въ продолженіе извѣстнаго времени ежедневно, при чемъ оставшіеся живыми, напр., сегодня, споры завтра разовьются въ вегетативныя формы. Для подобнаго рода стерилизаціи пользуются аппаратомъ для стерилизаціи текущимъ паромъ (Dampf-Sterilisirungsapparat Koch'a). Послѣдній состоитъ изъ полаго цилиндра, закрытаго сверху конусообразною крышкою, съ отверстіемъ въ верхушкѣ. Въ нѣкоторомъ разстояніи отъ дна цилиндра находится второе рѣшетчатое дно, на которое ставятся предметы для стерилизаціи. До рѣшетчатаго дна наливается вода, нагрѣваемая газовымъ или другимъ пламенемъ. Стерилизуемые предметы находятся, такимъ образомъ, въ текучемъ парѣ. Однако, послѣдній способъ не всегда даетъ удовлетворительныхъ

---

[1]) Благодаря любезности приватъ-доцента А. И. Войтова, я имѣлъ возможность, при составленіи пользоваться его лекціями, читанными въ Московскомъ Университетѣ, за что приношу ему глубочайшую благодарность.

результатовъ, почему Pasteur рекомендуетъ стерилизовать всегда при 115—120°. Это достигается употребленіемъ бани съ жидкостями, имѣющими высокую точку кипѣнія, какъ масла, раствора хлористаго кальція и проч. Но наилучшимъ оказывается кипяченіе предметовъ подъ давленіемъ 1 или 2 атмосферъ въ октоклавѣ (Autoclave) Pasteur'a, состоящемъ изъ папинова котла, герметически закрываемаго крышкою, которая имѣетъ два отверстія; одно сообщается съ манометромъ, другое съ трубкою предохранительнаго клапана. На дно папинова котла наливается вода, надъ которой находится рѣшетка для помѣщенія стерилизуемыхъ предметовъ. Когда стрѣлка манометра, при нагрѣваніи котла, покажетъ 15 фунтовъ давленія, то температура въ котлѣ достигаетъ 115°, а при 30 фунтахъ давленія — 120° С. При употребленіи аппарата нужно помнить, что какъ только при нагрѣваніи его стрѣлка манометра покажетъ давленія 5 фунт., долженъ быть выпущенъ воздухъ изъ аппарата, чтобы установить въ немъ разряженное пространство, что достигается открываніемъ предохранительнаго клапана.

Есть случаи, гдѣ должно употреблять стерилизацію выше 120°, иногда до 200° и болѣе, такъ напр., если нужно простерилизовать инструменты, посуду, вату и проч. и, вообще, такіе предметы, на которыхъ можно предполагать присутствіе микроорганизмовъ и зародышей въ высушенномъ состояніи. Въ послѣднихъ случаяхъ употребляютъ или сухой стерилизаторъ Koch'a или печь Pasteur'a. Сухой стерилизаторъ Koch'a состоитъ изъ желѣзной или мѣдной коробки съ двойными стѣнками, пространство между которыми можетъ вентилироваться токомъ подогрѣтаго воздуха, сила же вентиляціи увеличивается или уменьшается съ помощью особенно устроеннаго затвора, помѣщающагося на верхней поверхности аппарата. Печь Pasteur'a представляетъ изъ себя металлическій цилиндръподобнаго же устройства. Въ двухъ описанныхъ аппаратахъ температура можетъ быть доведена до 250° и выше.

Наконецъ, нѣкоторые предметы стерилизуются обжиганіемъ ихъ на пламени. Этимъ способомъ пользуются для стерилизаціи платиновыхъ проволокъ, инструментовъ, предметныхъ стеклышекъ и проч.

Приготовленіе питательныхъ средъ. Послѣдними могутъ служить очень различныя вещества; изъ нихъ мы приводимъ здѣсь только такія, которыя, какъ представляющія наиболѣе удобствъ для вегетаціи микроорганизмовъ, наиболѣе часто употребляются въ бактеріологической техникѣ. Первое мѣсто между ними занимаетъ картофель, которая приспособляется для назначенной цѣли по способу Koch'a слѣдующимъ образомъ: Картофель очищается отъ земли, обмывается водою и кладется на $^1/_2$ часа въ растворъ сулемы, чтобы убить всѣ микроорганизмы, которые могли остаться въ неровностяхъ его поверхности. Потомъ, обмывъ картофель тщательно въ простерилизованной водѣ, его помѣщаютъ, разрѣзавъ пополамъ, во влажныя камеры, гдѣ и дѣлаютъ культуры. По способу Roux въ сыромъ картофелѣ вырѣзаются пластинки съ помощью пробковаго сверла, пластинки обмываются тотчасъ въ перегнанной водѣ и помѣщаются затѣмъ въ особыя пробирки, имѣющіе на нижнемъ концѣ перехватъ. Пробирки эти предварительно были промыты перегнанною водою, закрыты пробками изъ гигроскопической ваты и простерилизованы въ сухомъ стерилизаторѣ Koch'a или въ печи Pasteur'a при 200° С. — Простерилизованныя пробирки, имѣстѣ съ картофельными пластинками, закрытыя ватою, стерилизуются еще разъ въ октоклавѣ при 120° въ продолженіе $^1/_2$ часа. Затѣмъ берутъ петлею платиновой проволоки, предварительно прокаленной и охлажденной, частицу прививочнаго матеріала, въ нашемъ случаѣ каплю изслѣдуемой воды, и кладутъ ее на пластинку картофеля въ трубочкѣ, снимая предварительно двумя пальцами вату такъ, чтобы не прикасаться къ той части ея, которая помѣщается въ пробирку, размазывая прокаленной и охлажденной проволокой равномѣрно посѣвъ на пластинкѣ. Такимъ образомъ получается оригинальная культура. Для полученія перваго разжиженія переносятъ тѣмъ же ножемъ частицу оригинальной культуры на другую пластинку, а съ послѣдней на третью, для полученія втораго разжиженія и т. д. Микроорганизмы развиваются на картофелѣ, и если ихъ было не очень много и они были не очень густо засѣяны, то можно видѣть, особенно въ первые дни, какъ отъ каждаго зародыша растетъ своя колонія, крайне характерная по наружному виду, такъ что можно отличить ихъ одну отъ другой даже невооруженнымъ глазомъ. При дальнѣйшемъ ростѣ колоній онѣ сливаются вмѣстѣ и теряютъ свой характерный видъ, затѣмъ получается ослизненіе культуры и при продолжительной вегетаціи она можетъ совсѣмъ погибнуть. Здѣсь надо замѣтить, что микроорганизмы вообще наклонны жить и развиваться зооглеями, т. е. скопленіями колоній, при чемъ каждая отдѣльная особь микроорганизма имѣетъ свойство выдѣлять особое слизистое вещество, въ которомъ и отлагаются новыя особи. Въ виду этого является необходимымъ примѣненія выше изложеннаго способа разжиженія, такъ наз.

фракціонированный способъ полученія чистой культуры на питательныхъ средахъ. Честь открытія подобнаго способа полученія чистой культуры на твердыхъ питательныхъ средахъ, преимущественно на питательномъ желатинѣ, принадлежитъ Koch'у. При помощи его былъ произведенъ цѣлый переворотъ въ бактеріологіи.

Кромѣ картофеля, на которомъ мы остановились подробнѣе, какъ питательной средой, пользуются еще бульономъ, желатиной, агаръ-агаромъ и кровяной сывороткою, которыя, разумѣется, всѣ должны быть предварительно простерилизованы повторной стерилизаціей при 100° или же въ октоклавѣ одинъ разъ при 115° въ продолженіе $^1/_4$ часа.

Бульонъ приготовляется слѣдующимъ образомъ. Берется 500 g. сыраго мяса, говядины или телятины, тщательно очищается отъ жира и сухожилій, измельчается на обыкновенной котлетной машинкѣ и наливается 1000 ccm. обыкновенной воды. Эту смѣсь подогрѣваютъ на легкомъ огнѣ въ продолженіи 1 часа, не доводя до сильнаго кипѣнія и добавляя уровень жидкости до первоначальнаго перегнанною водою. Затѣмъ кипятятъ $^1/_2$ часа на сильномъ огнѣ, охлаждаютъ сваренную смѣсь и отфильтровываютъ черезъ бумажный фильтръ. Послѣ фильтраціи прибавляютъ $^1/_2$% морской или поваренной соли и 1% пептона и столько раствора углекислаго натріевой соли, чтобы получилась строго нейтральная реакція. Если приготовленный такимъ образомъ бульонъ не совсѣмъ прозраченъ, тогда прибавляютъ 1 яичный бѣлокъ и ставятъ бульонъ на $^1/_2$ часа въ паровой стерилизаціонный аппаратъ Koch'a. Послѣ свертыванія яичнаго бѣлка бульонъ снова фильтруется, разливается въ тѣ сосуды, гдѣ желаютъ его сохранять и въ этихъ сосудахъ уже стерилизуется въ продолженіе 10 минутъ въ октоклавѣ при 115° или повторнымъ нагрѣваніемъ въ паровомъ аппаратѣ Koch'a въ продолженіе 3 дней, каждый день по $^3/_4$ часа. Сосуды, назначенные для сохраненія бульона, должны непремѣнно предварительно быть простерилизованы въ сухомъ стерилизаторѣ Koch'a или въ печи Pasteur'a при 180—200° C. Если бульонъ послѣ стерилизаціи дѣлается мутнымъ и по охлажденіи даетъ осадокъ, то это обыкновенно зависитъ отъ щелочной реакціи, которая въ такомъ случаѣ превращается въ строго нейтральную посредствомъ фосфорной или уксусной кислоты. — Для сохраненія бульона пользуются обыкновенно баллонъ-пипеткою Pasteur'a, представляющею собою небольшую колбочку, горлышко которой вытянуто въ тонкую трубку, загибающуюся назадъ и имѣющую перехватъ въ своей горизонтальной части. На боковой поверхности колбочки немного выше экватора ея впаяна другая трубочка, идущая впередъ, назадъ и опять впередъ. Свободный конецъ трубочки вытянутъ въ тонкую трубочку, такъ что легко можетъ запаиваться. Закрывъ перехватъ верхней трубочки ватою и запаявъ вытянутый конецъ другой трубочки, баллонъ-пипетка стерилизуется при 180—200°, какъ уже сказано. Затѣмъ, по охлажденіи сосуда, отрѣзаютъ особымъ ножемъ запаянный конецъ трубочки сосуда и втягиваютъ бульонъ въ пипетку черезъ верхнюю трубочку. Послѣ этого запаиваютъ вновь вытянутый конецъ нижней трубочки и стерилизуютъ еще разъ сосудъ съ бульономъ, который въ такомъ видѣ можетъ сохраняться неопредѣленное время.

Для приготовленія питательной желатины берутъ говяжье или телячье мясо и, очистивъ его отъ жира и сухожилій, измельчаютъ на котлетной машинкѣ 500 g. изрубленнаго такимъ образомъ мяса наливаютъ 1000 ccm. обыкновенной воды и ставятъ смѣсь, прикрывъ крышкою, на сутки въ прохладное мѣсто. Такой настой мяса черезъ сутки отжимается или съ помощью пресса или, что удобнѣе, просто руками, черезъ чистое полотно. Къ отжатому мясному соку прибавляютъ 10% желатины, 1% пептона и $^1/_2$% поваренной или морской соли. Смѣсь эту варятъ сначала на медленномъ, а потомъ на сильномъ огнѣ въ продолженіе часа. По окончаніи кипяченія добавляютъ испарившуюся воду перегнанной водою до прежняго уровня. Въ отфильтрованной черезъ полотно жидкости дѣлаютъ строго нейтральную реакцію посредствомъ раствора углекислаго натріевой соли, прибавляютъ 1 яичный бѣлокъ и кипятятъ вновь жидкость до свертыванія бѣлка въ компактную массу, при чемъ желатина приметъ совершенно прозрачный видъ. Тѣмъ временемъ берутъ пробирки съ прямыми краями, и, промывъ ихъ сперва въ слегка подкисленной водѣ, а затѣмъ въ перегнанной, высушиваютъ, закрываютъ ватными пробками и стерилизуютъ въ сухомъ стерилизаторѣ Koch'a при 180—200°. — Прозрачную желатину отфильтровываютъ прямо въ простерилизованныя пробирки черезъ смоченный бумажный фильтръ и стерилизуютъ еще разъ, уже въ пробиркахъ, въ октоклавѣ при 115° въ продолженіи 5 минутъ или 3 дня подрядъ, каждый день отъ 15 до 30 минутъ въ паровомъ стерилизаціонномъ аппаратѣ. Первый способъ удобнѣе, но требуетъ большаго вниманія, такъ какъ желатина, нагрѣтая больше 5 минутъ до температуры, превышающей 115°, легко можетъ потерять способность застывать въ твердую массу.

Приготовленная описаннымъ способомъ желатина застываетъ въ пробиркахъ или при косвенномъ или вертикальномъ положеніи послѣднихъ. Когда желатина застыла въ вертикально стоящей пробиркѣ и приняла форму цилиндра, тогда въ ней дѣлаютъ такъ называемую штихъ-культуру, т. е. прививаютъ уколомъ; когда же желатина приняла форму наклонной плоскости, то въ ней производятъ такъ называемую штрихъ-культуру, т. е. прививаютъ размазываніемъ по поверхности желатины. Штихъ-культура употребляется для изслѣдованія тѣхъ микроорганизмовъ, которыя растутъ на желатинѣ, разжижая ее, штрихъ-культура примѣняется для тѣхъ, ростъ которыхъ характеристиченъ на желатинѣ безъ разжиженія послѣдней. Штихъ-культура производится тѣмъ, что прокаленной и охлажденной платиновой проволокой берутъ прививочный матеріалъ и вкалываютъ его въ желатину, держа пробирку такъ, чтобы отверстіе ея было обращено внизъ. При производствѣ штрихъ-культуры прокаленной и охлажденной платиновой проволокой, содержащей на концѣ прививочный матеріалъ, проводятъ черту по наклонной плоскости желатины, начиная съ той стороны, которая противоположна отверстію, пробирка держится въ косвенномъ положеніи, отверстіемъ обращенная отъ производящаго прививку.

Третьимъ способомъ культивированія микроорганизмовъ на желатинѣ бактеріологическая техника обязана Koch'y. Этотъ способъ состоитъ въ приготовленіи такъ называемой платтенъ-культуры на стеклянныхъ пластинкахъ, при чемъ микроорганизмы имѣютъ возможность вегетировать въ видѣ колоній, происшедшихъ отъ отдѣльныхъ зародышей. Видъ этихъ колоній столь характеристиченъ, что опытный бактеріологъ можетъ по одному уже микроскопическому виду этихъ колоній, въ большинствѣ случаевъ, опредѣлить, съ какимъ видомъ микроорганизмовъ онъ имѣетъ дѣло. При приготовленіи платтенъ-культуры приспособляютъ, прежде всего, то помѣщеніе, въ которомъ будутъ сохраняться желатиновыя пластинки, на которыхъ должны вырости колоніи тѣхъ или другихъ микроорганизмовъ. Для этой цѣли берутъ большую стеклянную чашку съ колпакомъ или крышкою и стерилизуютъ ее въ сухомъ стерилизаторѣ Koch'a, или же растворомъ сулемы. Послѣ этого на дно чашки кладутъ пропускную бумагу, смоченную стерилизованною водою, чѣмъ достигается, во-первыхъ, то, что въ камерѣ будетъ необходимая для развитія колоній влага, а во-вторыхъ, что влага заставитъ прилипнуть къ стѣнкамъ сосуда осѣвшую пыль и тѣмъ простерилизуетъ воздухъ камеры. Въ камеру ставятъ три стеклянныя скамеечки, предварительно простерилизованныя на пламени газовой или спиртовой горѣлки и носящія этикетки съ надписями: на первой — оригинальная, на второй — перваго разжиженія и на третьей — втораго разжиженія. Затѣмъ берутъ 3 пробирки съ желатиною и разжижаютъ въ нихъ содержимое. Платиновою проволокою, свободный конецъ которой завернутъ петлею, предварительно прокаленною на пламени и охлажденною, берутъ прививочный матеріалъ, въ нашемъ случаѣ каплю воды. Затѣмъ берутъ пробирку съ разжиженною желатиною большимъ и указательнымъ пальцемъ лѣвой руки, и, держа пробирку въ горизонтально-наклонномъ положеніи, вынимаютъ пальцами правой руки ватную пробку, которую закладываютъ между указательнымъ и среднимъ пальцемъ лѣвой руки. Внеся въ желатину посѣвъ, его тщательно размѣшиваютъ проволокою и получаютъ оригинальную пробирку. Затѣмъ, оставивъ послѣднюю въ такомъ же положеніи, съ боку ея кладутъ другую пробирку и переносятъ до трехъ разъ содержимое оригинальной пробирки въ другую, получая при этомъ пробирку перваго разжиженія. Затѣмъ закрываютъ оригинальную пробирку ватною пробкою и ставятъ ее въ штативъ, а на мѣсто ея берутъ новую и производятъ въ ней такимъ же образомъ прививку изъ пробирки перваго разжиженія, при чемъ получается пробирка втораго разжиженія. Это дѣлается съ той цѣлью, чтобы имѣть посѣвъ болѣе разжиженный, и чтобы такимъ образомъ получить колоніи микроорганизмовъ въ болѣе изолированномъ состояніи. Тремя, обработанными такимъ образомъ, пробирками, пользуются для приготовленія платтенъ-культуры, для чего, прежде всего, нуженъ аппаратъ, состоящій изъ деревяннаго треугольника, ножки котораго сдѣланы въ видѣ металлическихъ винтовъ, такъ что при помощи послѣднихъ поверхность треугольника можно установить строго горизонтально. На треугольникѣ находятся двѣ стеклянныя чашки, вложенныя одна въ другую. Внутренняя чашка наполнена льдомъ или снѣгомъ и покрыта стеклянною доскою. Все покрыто стекляннымъ колпакомъ. Для разливанія желатины изъ трехъ пробирокъ, содержащихъ выше указанный посѣвъ, пользуются стеклянными пластинками, предварительно простерилизованными въ сухомъ стерилизаторѣ. Пластинки помѣщаются на доску, покрывающую чашку со льдомъ. Послѣ этого берутъ оригинальную пробирку, снимаютъ ватную пробку, обжигаютъ края пробирки на пламени, и, поднявъ стеклянный колоколъ, выливаютъ желатину на пластинку. Вслѣдствіе присутствія льда въ аппаратѣ жела-

тина скоро застываетъ, распредѣляясь равномѣрнымъ слоемъ. Эта пластинка переносится въ заранѣе приготовленную влажную камеру, на скамейку, отмѣченную, какъ оригинальная. То же самое производится съ желатиной пробирокъ перваго и втораго разжиженія. Желатинная платтенъ-культура остается при комнатной температурѣ и черезъ нѣсколько дней на нихъ развиваются отдѣльныя колоніи съ характернымъ видомъ, которыя и подвергаются дальнѣйшему изученію.

Питательная желатина имѣетъ, не смотря на свои достоинства, нѣсколько недостатковъ: во-первыхъ, она разжижается при 29 — 30°, въ виду чего не можетъ служить питательной средой для вегетаціи паразитныхъ организмовъ, развивающихся только при температурѣ животнаго организма, во-вторыхъ, нѣкоторые микроорганизмы въ ней или совсѣмъ не вегетируютъ, или вегетируютъ очень плохо. Эти недостатки заставили искать другія, болѣе удобныя питательныя среды, которыя описываются въ слѣдующемъ.

Для культуры микроорганизмовъ, развивающихся только при 37—38° С., употребляютъ такъ наз. агаръ-агаръ, изъ котораго питательная среда приготовляется слѣдующимъ образомъ: берутъ такой же мясной сокъ, какъ для приготовленія желатины, прибавляютъ растворъ угленатріевой соли до нейтральной реакціи и примѣшиваютъ по вѣсу 2% продажнаго агаръ-агара, 1% пептона и ½% морской или поваренной соли. Смѣсь кипятятъ до полнаго растворенія агаръ-агара, а въ концѣ кипяченія добавляютъ убыль испарившейся воды перегнанною водою. Затѣмъ отжимаютъ жидкость черезъ полотно, прибавляютъ одинъ яичный бѣлокъ и ставятъ въ автоклавъ на ¾ или 1 часъ. Наконецъ фильтруютъ черезъ смоченный бумажный фильтръ. Приготовленная, простерилизованная и застывшая питательная среда изъ агаръ-агара имѣетъ твердую консистенцію, она прозрачна и разжижается только при 60° С. Для приготовленія платтенъ-культуры изъ агаръ-агара употребляются или табакерки Petri или пробирки Esmarch'a. Первыя представляютъ изъ себя стеклянныя чашечки съ плотно закрывающимися, также стеклянными крышками, которыя, закрытыя крышками и завернутыя бумагою, передъ употребленіемъ стерилизуются въ сухомъ стерилизаторѣ Koch'a при 180—200° С. Въ нихъ выливаютъ пробирки съ агаръ-агаромъ, въ которыхъ сдѣланы оригинальный, перваго и втораго разжиженія посѣвы. Пробирки Esmarch'a представляютъ собою обыкновенныя пробирки съ агаръ-агаромъ, только количество послѣдняго въ нихъ незначительно. Агаръ-агаръ приводится нагрѣваніемъ въ жидкое состояніе, затѣмъ въ пробирки дѣлаются обычнымъ образомъ посѣвы и пробирки, закрытыя ватными пробками, приводятся почти въ горизонтальное положеніе и быстрымъ вращеніемъ на ледяной поверхности агаръ-агаръ распредѣляется тонкимъ слоемъ на внутренней поверхности пробирки.

Кровяная сыворотка (Serum) также служитъ очень удобною и часто употребляемою питательною средою въ бактеріологической техникѣ. Для собиранія ея пользуются слѣдующимъ способомъ, очень легкимъ и удобнымъ въ виду того соображенія, что кровь здороваго животнаго не содержитъ ни микроорганизмовъ, ни ихъ зародышей. Поэтому остается только собирать сыворотку съ предосторожностью отъ внѣшняго загрязненія и стерилизованіе ея дѣлается излишнимъ. — Отыскавъ у теленка или другаго крупнаго животнаго на шеѣ шейную вену, обмываютъ это мѣсто растворомъ сулемы, затѣмъ въ мѣстѣ разрѣза обнажаютъ шейную вену сжиганіемъ покрывающихъ покрововъ раскаленнымъ желѣзомъ и въ вену вставляютъ прокаленную канюльку, которую соединяютъ съ изогнутой стеклянной простерилизованной трубкой, другой конецъ которой прямо пропускаютъ черезъ ватную пробку простерилизованнаго сосуда, въ которомъ собираютъ кровь. Наполненный такимъ образомъ сосудъ осторожно переносится въ прохладное мѣсто и оставляется при 10° на 2 или 3 дня, послѣ чего кровь свертывается и на поверхности свертка получается прозрачная, желтоватая кровяная сыворотка, которая собирается уже описаннымъ способомъ въ простерилизованную баллонъ-пипетку Pasteur'a. При употребленіи сыворотка разливается въ простерилизованныя пробирки и свертывается въ особо устроенномъ аппаратѣ. Этотъ аппаратъ состоитъ изъ ящика съ двойными стѣнками, между которыми находится вода. Переднія ножки аппарата подвижны и могутъ укорачиваться и удлиняться, почему дно аппарата можетъ принимать форму наклонной плоскости съ различнымъ угломъ наклоненія, отчего въ свою очередь въ лежащихъ тамъ пробиркахъ сыворотка принимаетъ форму наклонной плоскости. Въ аппаратѣ поддерживается постоянная температура при 70° С., при помощи особаго регулятора, при чемъ сыворотка свертывается и такимъ образомъ получается твердая, полупрозрачная масса, служащая питательною средою.

Остается еще прибавить нѣсколько словъ объ устройствѣ термостатовъ, аппаратовъ, служащихъ для полученія постоянныхъ температуръ, которыя регулируются въ нихъ особыми регуляторами.

Употребленіе послѣднихъ является необходимымъ въ виду того, что нѣкоторые патогенные микроорганизмы требуютъ для успѣшнаго развитія непремѣнно температуру, равную температурѣ теплокровныхъ животныхъ.

Термостаты представляютъ собою помѣщенія различной величины, отъ величины обыкновенной водяной бани до объемовъ цѣлой комнаты, съ двойными стѣнками, промежутокъ между которыми наполненъ плохими проводниками тепла. Нагрѣваніе производится различнымъ способомъ, при термостатахъ небольшихъ размѣровъ предпочитаютъ газъ, которымъ легче всего получается равномѣрная температура. Для поддерживанія послѣдней служатъ особаго рода приспособленія, такъ наз. регуляторы, описаніе которыхъ здѣсь не имѣетъ значенія, такъ какъ они всегда покупаются готовыми.

Наконецъ слѣдуетъ упомянуть о различныхъ способахъ прививки животнымъ культуръ патогенныхъ микроорганизмовъ. Культуру можно прививать или въ жидкомъ видѣ или маленькими кусочками. Культура прививается животному 1) подъ кожу или въ брюшную полость или въ паренхиму какого либо органа посредствомъ шприца Koch'a, отличающагося отъ извѣстнаго шприца Pravatz'a тѣмъ, что всѣ гуттаперчевыя части замѣнены металлическими, чтобы шприцъ можно было стерилизовать при высокой температурѣ. Подъ кожу, какъ и въ самую кожу, можно ввести культуру простымъ уколомъ прокаленной иглы, на которую взята культура. 2) Въ кровеносную систему прививка производится или in vena jugularis или въ ушную вену у кролика. Въ легкія вводится культура съ помощью ингаляціи посредствомъ пульверизатора. 3) Въ желудокъ вводится культура или кормленіемъ животнаго ею или же съ помощью желудочнаго зонда.

Методы изслѣдованія воды. Такъ какъ вода сама-по-себѣ есть удобный субстратъ для развитія микроорганизмовъ, то, какъ для перенесенія ея въ лабораторію, такъ и при сохраненіи ея, если изслѣдованіе нельзя произвести тотчасъ-же, необходимо сохранять воду при низкой температурѣ, въ ледяномъ шкафу. Въ томъ случаѣ, гдѣ берутъ воду изъ искусственныхъ вмѣстилищъ и сосудовъ, употребляются обыкновенно стерилизованныя колбы, съ тонкими вытянутыми въ трубочку горлышками, которыя запаиваются по наполненіи колбы. Можно также употреблять простыя колбы, предварительно простерилизованныя и закрытыя ватными пробками. По наполненіи колбы ватная пробка обжигается и втыкается вновь въ горлышко колбы.

При добываніи воды изъ большой глубины — изъ рѣкъ или колодцевъ употребляютъ аппаратъ, предложенный Войтовымъ, имѣющій слѣдующую конструкцію: Цилиндрическій, стеклянный сосудъ имѣетъ на верхнемъ концѣ короткое горлышко съ шарообразнымъ расширеніемъ въ верху, нижній конецъ вытянутъ въ тонкую трубочку. Сосудъ закрывается съ обоихъ концовъ ватными пробками и стерилизуется въ сухомъ стерилизаторѣ. На нижній конецъ сосуда надѣвается тяжелое металлическое кольцо какъ грузъ. Предъ опусканіемъ аппарата ватная пробка изъ отверстія нижней трубки вынимается, а на шарообразное расширеніе верхняго конца надѣвается желаемой длины гуттаперчевая трубка, на свободномъ концѣ которой имѣется металлическій кранъ, герметическій закрывающійся. При опусканіи аппарата кранъ закрытъ, отчего вода не можетъ войти въ стеклянный цилиндръ. При достиженіи же имъ желаемой глубины, кранъ быстро открывается и закрывается, отчего воздухъ изъ аппарата выходитъ, а на мѣсто его вступаетъ вода въ цилиндръ, который быстро вынимается изъ воды, послѣдняя тотчасъ-же переносится изъ него въ простерилизованную заранѣе колбу, закрываемую обожженою пробкою.

Микроскопическое изслѣдованіе. Успѣхъ микроскопическаго наблюденія зависитъ отъ двухъ условій, во-первыхъ, отъ степени знакомства наблюдателя съ микроскопомъ, во-вторыхъ, отъ достоинства и необходимыхъ качествъ самаго микроскопа. Микроскопъ въ данномъ случаѣ долженъ обладать освѣтительнымъ аппаратомъ Abbé и гомогенной масляной иммерсіей. При употребленіи освѣтительнаго аппарата слѣдуетъ пользоваться плоскимъ зеркаломъ, а не выгнутымъ.

Микроскопическое наблюденіе микроорганизмовъ бываетъ двоякое: изслѣдованіе ихъ 1) въ живомъ состояніи и 2) въ фиксированномъ мертвомъ состояніи и окрашенныхъ. Въ живомъ состояніи, съ цѣлью изучить весь циклъ вегетаціи какого либо микроорганизма, послѣдній изслѣдуется въ такъ наз. висячихъ капляхъ, приготовляемыхъ слѣдующимъ образомъ: берутъ предметное стекло съ круглымъ углубленіемъ въ центрѣ и стерилизуютъ его черезъ пламя спиртовой или газовой горѣлки. Вокругъ углубленія дѣлаютъ рамку изъ вазелина, затѣмъ берутъ покрывательное стекло, стерилизуютъ его такъ же, какъ и предметное, и наносятъ на него прокаленною и охлажденною петлею платиновой проволоки маленькую каплю изслѣдуемой воды. Потомъ покрывательное стекло быстро переворачиваютъ

и кладутъ на вазелиновую рамку такъ, что капля на ней виситъ въ углубленіи предметнаго стекла. Затѣмъ покрывательное стекло по краямъ прижимаютъ къ вазелиновой рамкѣ и тѣмъ совершенно уничтожаютъ возможность испаренія капли.

Изслѣдованіе микроорганизмовъ въ фиксированномъ и окрашенномъ состояніи производится тѣмъ, что каплю воды, въ которой имѣется основаніе предполагать присутствіе микроорганизмовъ, помѣщаютъ на покрывательное стекло, предварительно простерилизованное проведеніемъ черезъ пламя спиртовой или газовой горѣлки и размазываютъ на стеклѣ посредствомъ платиновой проволоки. Каплѣ даютъ высохнуть на открытомъ воздухѣ, при обыкновенной температурѣ, причемъ микроорганизмы почти совершенно не измѣняются. Высохшую каплю теперь слѣдуетъ фиксировать, т. е. стеклышко берутъ пинцетомъ и проводятъ до трехъ разъ медленно надъ пламенемъ, пока, по предложенію Войтова, препаратъ не получитъ едва замѣтный желтый оттѣнокъ и не издастъ легкого запаха горѣлаго бѣлка, при чемъ фиксацію можно считать достаточною.

Фиксированный препаратъ подвергается микроскопическому изслѣдованію въ неокрашенномъ видѣ, или окрашивается предварительно какимъ либо изъ ниже указанныхъ способовъ, высушивается на воздухѣ и заключается въ канадскій бальзамъ, растворенный въ скипидарѣ или ксилолѣ.

Для окрашиванія употребляютъ обыкновенно анилиновыя краски. Общій методъ заключается въ окрашиваніи фиксированнаго препарата микроорганизмовъ воднымъ растворомъ какой либо анилиновой краски. Водный растворъ анилиновой краски приготовляется обыкновенно слѣдующимъ образомъ: на 100 ccm. воды берутъ 10 ccm. насыщеннаго спиртнаго раствора данной краски и смѣсь фильтруютъ. Окрашиваніе производится при подогрѣваніи краски до выдѣленія паровъ или въ холодномъ растворѣ, при чемъ въ первомъ случаѣ окраска длится отъ одной до двухъ минутъ, а во второмъ случаѣ — отъ 5 минутъ до $^1/_2$ часа. Затѣмъ препаратъ обмывается въ перегнанной водѣ, высушивается на воздухѣ, заключается въ канадскій бальзамъ и подвергается микроскопическому наблюденію.

Наконецъ, часть изслѣдуемой воды наливаютъ въ стаканъ, имѣющій форму шампанскаго бокала, предварительно простерилизованный, покрываютъ послѣдній чистою стеклянною пластинкою и оставляютъ въ покоѣ на 24 часа. Въ это время успѣли осѣсть всѣ плавающія части и поверхность покрылась тонкою пленкою; осадокъ и пленка изслѣдуются въ висячей каплѣ и въ фиксированномъ и окрашенномъ состояніи по выше указанному способу.

Бактеріологическое изслѣдованіе. Чтобы послѣднему придавать какое либо существенное значеніе, вода должна быть подвергнута какъ количественному, такъ и качественному бактеріологическому анализу. Количественный бактеріологическій анализъ воды состоитъ въ томъ, что берутъ изъ изслѣдуемой порціи воды стерилизованной пипеткой 1 или $^1/_2$ ccm. или только нѣсколько капель и засѣваютъ ихъ въ опредѣленное количество разжиженныхъ твердыхъ питательныхъ средъ и приготовляютъ изъ послѣднихъ или платтенъ-культуру въ табакеркахъ Petri или Эсмарховскія пробирки. Счетъ развившихся колоній производится при помощи стеклянной пластинки, разграфленной на квадратные сантиметры. Табакерку кладутъ на черную подкладку, покрываютъ указанною разграфленною пластинкою и считаютъ колоніи, занимающія мѣсто одного или нѣсколькихъ квадратныхъ сантиметровъ, при помощи простой лупы. Изъ послѣдней цифры вычисляютъ количество колоній, занимающее всю поверхность пластинки и этимъ узнаютъ число микроорганизмовъ въ извѣстномъ количествѣ воды. Если вода очень богата бактеріальнымъ поселеніемъ, то дѣлается первое и второе разжиженіе.

Что касается качественнаго бактеріологическаго изслѣдованія воды, то оно производится сначала такъ же, какъ и количественное, только берутъ не одни твердыя питательныя среды, а и бульонъ, при чемъ въ послѣднемъ случаѣ употребляется для выдѣленія чистыхъ культуръ микроорганизмовъ фракціонированный методъ. При употребленіи твердыхъ питательныхъ средъ приготовляются также платтенъ-культура по способу Petri и Эсмарховскія пробирки. Опредѣленіе вида развившихся колоній производится по общимъ правиламъ, т. е. опредѣляется морфологія даннаго микроорганизма подъ микроскопомъ, а также и морфологія его колоній, затѣмъ изучается его отношеніе къ питательнымъ средамъ и измѣненіе послѣднихъ подъ вліяніемъ вегетаціи даннаго микроорганизма и, наконецъ, степень и качество его патогенности съ помощью прививки животнымъ чистыхъ культуръ его. — Присутствіе патогенныхъ микроорганизмовъ въ водѣ не подлежитъ никакому сомнѣнію и объясняетъ причину появленія многихъ эпидемій. Pasteur находилъ споры сибирской язвы въ водѣ. Vidal, Chantemesse и Macé доказывали присутствіе въ водѣ микроорганизма брюшнаго тифа и Koch нашелъ такъ

же микроорганизмъ азіатской холеры. Однако, если желаютъ изслѣдовать воду только на присутствіе того или другаго патогеннаго микроорганизма, то вмѣсто выше описанной процедуры прививаютъ эту воду тому или другому животному, способному заразиться микроорганизмомъ той болѣзни, которую изслѣдуютъ. Присутствіе патогенныхъ микроорганизмовъ въ водѣ настолько часто случается, что это обстоятельство обратило на себя полное вниманіе изслѣдователей и, дѣйствительно, нѣтъ болѣе сомнѣнія, что страшныя контагіозно-міазматическія болѣзни, причиною которыхъ служатъ выше приведенные 3 микроорганизма, распространяются и заражаютъ человѣка черезъ питьевую воду. Вотъ почему бактеріологическая техника выработала особенный методъ для изслѣдованія воды по отношенію присутствія въ ней указанныхъ микроорганизмовъ; этотъ методъ будетъ разбираться ниже при спеціальномъ описаніи микроорганизма брюшнаго тифа.

Относительно дѣйствія высокихъ и низкихъ температуръ на микроорганизмы слѣдуетъ здѣсь упомянуть 1) что кипяченную воду нельзя считать свободною, какъ отъ сапрофитныхъ, такъ и отъ патогенныхъ микроорганизмовъ. Какъ уже было раньше сказано, при 100° С. уничтожаются только вегетативныя формы микроорганизмовъ, споры же остаются при такой температурѣ способными къ прорастанію, слѣдовательно только такая вода можетъ считаться вполнѣ свободною отъ зародышей микроорганизмовъ, которая пробыла, по крайней мѣрѣ, 5 минутъ подъ вліяніемъ температуры 120° С. и не была потомъ поставлена въ условія внѣшняго загрязненія.

Что касается вліянія низкой температуры на микроорганизмы, находящіеся въ водѣ, то объ этомъ имѣются изслѣдованія извѣстнаго бактеріолога Fränkel'я, который изслѣдовалъ ледъ на присутствіе въ немъ микроорганизмовъ. Онъ бралъ прокаленнымъ и охлажденнымъ пинцетомъ кусокъ льда и стерилизовалъ его проведеніемъ нѣсколько разъ черезъ пламя газовой горѣлки, затѣмъ оставшійся кусочекъ быстро погружалъ въ разжиженную желатину или агаръ-агаръ и изъ этихъ питательныхъ средъ дѣлалъ платтенъ-культуру и Эсмарховскія пробирки. Результаты его изслѣдованій показали, что во льду присутствуютъ микроорганизмы или ихъ зародыши, способные къ дальнѣйшему развитію.

При изслѣдованіи воды на присутствіе въ ней бациллъ брюшнаго тифа (Bacillus typhosus) придерживаются способа, который предложили Chantemesse и Vidal, въ виду того, что въ водѣ всегда находится множество другихъ микроорганизмовъ, въ особенности такихъ, которые разжижаютъ желатину, мѣшая правильному развитію колоній тифознаго бацилла.

Къ испытуемой водѣ прибавляютъ на 600 частей 1 часть карболовой кислоты и ставятъ смѣсь на сутки въ термостатѣ при постоянной температурѣ 36 — 38° С. Послѣ этого времени изъ воды приготовляютъ платтенъ-культуру на желатинѣ.

Прибавка карболовой кислоты къ испытуемой водѣ задерживаетъ развитіе на желатинѣ сапрофитовъ и не вліяетъ на вегетацію тифознаго бацилла. Полученныя такимъ способомъ колоніи тифознаго бацилла на желатинѣ изслѣдуются и другими способами, т. е. онѣ должны быть посѣяны штрихомъ на желатинѣ, картофелѣ и должны быть привиты бѣлымъ мышамъ. Только на основаніи суммы результатовъ всѣхъ этихъ явленій можно заключить, что дѣйствительно имѣется дѣло съ микроорганизмомъ брюшнаго тифа.

Микроорганизмъ брюшнаго тифа представляетъ собою бациллярную форму, отъ 2—3 μ. въ длину и 0,7 — 0,9 μ. въ ширину. Подъ микроскопомъ замѣчаются въ серединѣ микроорганизма блестящія вакуолы. Онъ обладаетъ активнымъ движеніемъ. Развивается уже при 4° С., наиболѣе удобная температура для его вегетаціи находится при 25—35° С. и останавливается только при 46°, что не бываетъ ни съ однимъ другимъ микроорганизмомъ. Вегетируя въ бульонѣ, онъ образуетъ общую муть; желатину не разжижаетъ, но даетъ штрихъ-культуру очень характернаго вида. Отдѣльный видъ колоніи на желатинѣ имѣетъ, при небольшомъ увеличеніи, характеръ небольшаго холмика съ обрѣзанными и неправильными краями, колонія слегка опалесцируетъ. При дальнѣйшей вегетаціи колоній на желатинѣ, онѣ сливаются вмѣстѣ и даютъ общій налетъ слегка мутноватый при проходящемъ свѣтѣ и опалесцирующій при отраженномъ. Но самое характерное въ культурѣ микроорганизма брюшнаго тифа его ростъ на картофелѣ, что собственно и составляетъ тотъ признакъ, по которому узнается этотъ микроорганизмъ. При вегетаціи на картофелѣ культура имѣетъ видъ трудно замѣтнаго блестящаго налета.

Bacillus typhosus трудно окрашивается анилиновыми красками, лучше всего окрашиваніе удается съ Gentiana-violet. По способу Gram'a [1]) онъ не окрашивается.

---

[1]) Для приготовленія краски по способу Gram'a берутъ 24 ccm. перегнанной воды, 6 ccm. анилиноваго масла и 3 ccm. спирта, фильтруютъ растворъ и прибав-

Отъ другихъ, ему сходныхъ микроорганизмовъ, встрѣчающихся въ водѣ, bacillus typhosus отличается, какъ уже сказано, характернымъ видомъ своихъ колоній на картофелѣ. Очень часто сопутствуетъ микроорганизму брюшнаго тифа такъ наз. bacillus coli commune. Послѣдній очень легко окрашивается всѣми анилиновыми красками, но не окрашивается по способу Gram'a. Желатину не разжижаетъ и образуетъ круглыя колоніи съ рѣзко ограниченными краями. Сперва колоніи имѣютъ видъ, похожій на колоніи микроорганизма брюшнаго тифа, но съ теченіемъ времени въ центрѣ онѣ желтѣютъ. Штрихъ-культура имѣетъ видъ тонкаго бѣловатаго слоя съ голубымъ оттѣнкомъ. На картофелѣ онъ развивается очень пышно и имѣетъ видъ желтовато-зеленоватый. Онъ встрѣчается въ водѣ и въ фекальныхъ массахъ. Главная разница между bacillus typhosus и bacillus coli commune, имѣющими много сходства, состоитъ въ слѣдующихъ фактахъ: 1) bacillus coli commune окрашивается легко анилиновыми красками, а bacillus typhosus — трудно; 2) на картофелѣ первый даетъ богатую желтовато-зеленую культуру, а послѣдній едва замѣтный блестящій налетъ; 3) при зараженіи животныхъ bacillus coli commune всегда присутствуютъ въ крови, а bacillus typhosus никогда.

Причиною азіатской холеры считаютъ микроорганизмъ, открытый Koch'омъ въ болотной водѣ Индіи. Онъ имѣетъ видъ согнутой палочки въ видѣ запятой, отчего онъ и получилъ названіе Komma-bacillus. Принадлежащій къ роду spirobacteria, онъ имѣетъ въ длину 1,5 до 3 μ. и шириною отъ 0,4 до 0,6 μ. Длина его, впрочемъ, бываетъ очень различна, что находится въ зависимости отъ условій его вегетаціи. Такъ, при вегетаціи этого микроорганизма въ бульонѣ встрѣчаются формы спириллъ и формы vibrio, напоминающія латинскую букву S; при артроспоровомъ дѣленіи этихъ вегетативныхъ формъ и получается микроорганизмъ въ формѣ запятой. Komma-bacillus погибаетъ отъ одного высыханія, равнымъ образомъ при 50 — 55° C., а также отъ прибавленія слабыхъ растворовъ минеральныхъ кислотъ. Органическія кислоты дѣйствуютъ на него гораздо слабѣе. Онъ хорошо красится всѣми анилиновыми красками и въ особенности фуксиномъ. По способу Gram'a Komma-bacillus не окрашивается.

Komma-bacillus хорошо развивается на различныхъ питательныхъ средахъ, а лучшею изъ всѣхъ представляется желатина, на которой его ростъ наиболѣе характеренъ. Въ виду этого пользуются платтенъ-культурою изъ желатины, какъ лучшимъ способомъ для выдѣленія его изъ того матеріала, въ которомъ предполагается присутствіе этого микроорганизма. Колоніи Komma-bacillus, вегетирующіе на желатинѣ при 18° C., черезъ 24 часа послѣ посѣва имѣютъ видъ маленькихъ бѣлыхъ точекъ. Тѣ колоніи, которыя находятся на днѣ ея,—меньшаго объема, чѣмъ находящіяся на поверхности желатины. При небольшомъ увеличеніи колоніи кажутся подъ микроскопомъ зернистыми образованіями, блестящими, съ рѣзко ограниченными краями. На третьи сутки края колоніи дѣлаются неровными и желатина по краямъ начинаетъ разжижаться. На четвертый день колонія представляется имѣющей въ центрѣ желтоватое ядро, окруженное кольцомъ разжиженной желатины и вскорѣ послѣ этого вся платтенъ-культура разжижается.—Штихъ-культура посредствомъ укола въ желатину, находящуюся въ пробиркѣ, разжижаетъ желатину довольно медленно; въ верхней части укола разжиженіе совершается скорѣе, такъ что культура принимаетъ воронкообразную форму. Разжиженная часть скоро улетучивается, такъ что при разсматриваніи съ боку въ верхней части желатины замѣчается нѣчто въ видѣ воздушнаго пузыря. — На картофелѣ культура этого микроорганизма принимаетъ желтоватый оттѣнокъ.

Finkler и Prior открыли въ испражненіяхъ больныхъ cholera nostras микроорганизмъ, имѣющій очень большое сходство съ Komma-bacillus. Онъ также имѣетъ форму запятой, но онъ толще и длиннѣе, чѣмъ Komma-bacillus. На желатинѣ, при употребленіи платтенъ-культуры, онъ образуетъ круглыя колоніи съ не особенно рѣзкими краями и очень быстро разжижаетъ желатину, такъ что черезъ 48 часовъ вся желатинная культура принимаетъ жидкую консистенцію. При культивировкѣ на желатинѣ уколомъ микроорганизмъ Finkler'a и Prior'a быстро производитъ разжиженіе въ формѣ конуса съ широкимъ основаніемъ къ верху. На картофелѣ онъ растетъ быстро при комнатной температурѣ, образуя толстыя бѣлыя наслоенія.

ляютъ $^1/_2$ ccm. конц. раствора Gentiana-violet. Препаратъ оставляется въ краскѣ 5 минутъ, затѣмъ переносится на одно мгновеніе въ растворъ іода въ іодистомъ калія (2 ч. KJ, 1 ч. J и 300 ч. Aq.), наконецъ промывается спиртомъ. Значеніе іода и іодистаго кали то, что они протравляютъ краску только на микроорганизмахъ; клѣтки же и ихъ ядра раскрашиваются при перенесеніи въ спиртъ.

Вегетативная форма микроорганизма сибирской язвы (bacillus anthracis) имѣетъ форму палочки, длиною отъ 4—6 μ. и шириною отъ 1 до 1,5 μ. Палочки эти не рѣдко соединяются въ видѣ длинной цѣпочки, что можно замѣтить подъ микроскопомъ лишь при очень хорошемъ освѣщеніи въ окрашенныхъ препаратахъ, такъ что обыкновенно кажется, что bacillus anthracis представляетъ изъ себя длинныя нити. Палочки имѣютъ заостренные концы и линіи края кажутся немного вогнутыми. Его споры отличаются большою стойкостью противъ различныхъ агентовъ. Такъ температура 95° ихъ не убиваетъ въ продолженіе 10 минутъ, они способны выдержать температуру 125°, но въ продолженіе только очень короткаго времени. По наблюденіямъ Войтова споры не погибаютъ при недѣльномъ пребываніи въ 5% растворѣ карболовой кислоты. Температура 60° убиваетъ вегетативныя формы во влажномъ состояніи. — На всѣхъ искусственныхъ питательныхъ средахъ bacillus anthracis хорошо вегетируетъ. На желатинѣ при чистой культурѣ онъ растетъ очень характерно. Въ концѣ концовъ онъ разжижаетъ желатину, но первое время растетъ, давая по уколу характерные усики, въ видѣ елочки. Колоніи на платтенъ-культурѣ изъ желатины имѣютъ видъ спутавшихъ локоновъ. На агаръ-агарѣ онъ роскошно развивается и имѣетъ видъ бѣлыхъ, маслянистыхъ палочекъ, поперечно зазубренныхъ. Въ бульонѣ въ началѣ образуется пленка, которая крѣпко прилипаетъ къ стѣнкамъ сосуда, а затѣмъ падаетъ на дно. На картофелѣ онъ растетъ, образуя толстое бѣлое наслоеніе, которое съ теченіемъ времени принимаетъ желтоватый оттѣнокъ. Окрашиваются хорошо какъ анилиновыми красками такъ и по способу Gram'a.

При изслѣдованіи воды на присутствующіе въ ней микроорганизмы является необходимымъ наблюденіе извѣстной системы, чтобы работа не пропала даромъ и дала удовлетворительные результаты. Прежде всего является задачею получить чистую культуру даннаго микроорганизма. Для этого приготовляютъ платтенъ-культуру, затѣмъ изслѣдуютъ подъ микроскопомъ съ небольшимъ увеличеніемъ развившіяся колоніи и приготовляютъ изъ отдѣльныхъ колоній новыя культуры, прививая ее на ту или другую питательную среду. Такимъ образомъ получаютъ чистую культуру микроорганизма. При этомъ пользуются особою манипуляціею, имѣющею у нѣмецкихъ бактеріологовъ терминъ „fischen". Берутъ платиновую проволоку, загибаютъ ее въ видѣ маленькаго крючка и прямо подъ микроскопомъ вылавливаютъ желаемую культуру изъ отдѣльной колоніи, происшедшей только отъ одного зародыша. Чистую культуру прежде всего прививаютъ различнымъ животнымъ подъ кожу, въ вену и черезъ желудочно-кишечный каналъ. Когда убѣдились въ отсутствіи патогенности микроорганизма, то дѣлаютъ висячую каплю изъ него и слѣдятъ за способомъ размноженія его, морфологіей, движеніемъ и т. д. Затѣмъ дѣлаютъ фиксированные препараты изъ чистой культуры даннаго микроорганизма и окрашиваютъ его тѣмъ или другимъ способомъ.

Послѣ этого пробуютъ дѣйствіе изслѣдуемаго микроорганизма на различныя питательныя среды, дѣлаютъ, наконецъ, изъ чистой культуры вновь платтенъ-культуру и микроскопическимъ наблюденіемъ колоніи его констатируютъ характерныя черты ихъ виды. Только такое изслѣдованіе можетъ давать удовлетворительные результаты и опредѣленіе микроорганизма по одному микроскопическому виду его, или по виду роста его колоніи, можетъ легко ввести въ заблужденіе.

Опредѣленіе пригодности воды для употребленія, согласно даннымъ химическаго и микроскопическо-бактеріологическаго изслѣдованія.

Опредѣленіе доброкачественности воды согласно химическому изслѣдованію основывается, главнымъ образомъ, на сравненіи результатовъ, полученныхъ при изслѣдованіи сомнительной воды, съ составомъ нормальной воды той же мѣстности, если присутствіе извѣстныхъ веществъ въ изслѣдуемой водѣ не дѣлаетъ a priori послѣднюю непригодною для употребленія. Такъ называемыя нормальныя цифры, выражающія составъ воды, теперь уже не имѣютъ того значенія, которымъ онѣ пользовались раньше. Тѣмъ не менѣе составленная Reichardt'омъ таблица составныхъ частей нормальныхъ водъ различныхъ геологическихъ формацій можетъ иногда служить для сравненія. Въ 100,000 частяхъ воды должны находиться:

1) не болѣе 50 ч. минеральныхъ и органическихъ нелетучихъ веществъ;
2) не болѣе 18—20 ч. окисей щелочныхъ земель, окиси кальція и магнія (градусы жесткости),
3) не болѣе 2—3 ч. хлора, соотвѣтствующихъ 3,3—5 ч. хлористаго натрія,
4) не болѣе 8—10 ч. сѣрной кислоты (SO_3),
5) не болѣе 0,5—1,5 ч. азотной кислоты (N_2O_5) и
6) не болѣе органическихъ веществъ, чѣмъ требуется для возстановленія 1 ч. марганцовокаліевой соли.
7) Амміакъ и азотистая кислота вовсе не должны находиться въ водѣ.

При этомъ не слѣдуетъ упускать изъ виду, что органическія вещества, находящіяся въ водѣ, само собою нельзя еще считать вредными и что онѣ не дѣлаютъ воду негодною для употребленія, если количество ихъ не достигаетъ слишкомъ обширныхъ размѣровъ. На нихъ обращаютъ вниманіе, главнымъ образомъ, потому, что между ними могутъ встрѣчаться вещества ядовитаго свойства, точное опредѣленіе которыхъ намъ извѣстными химическими способами невозможно, и что присутствіе извѣстныхъ соединеній, какъ азотистой кислоты и амміака, какъ продуктовъ разложенія азотистыхъ органическихъ веществъ, указываетъ на загрязненіе воды такими веществами, которыя безусловно дѣлаютъ невозможнымъ ея примѣненіе. При загрязненіи воды экскрементами и кухонными отбросами количество органическихъ и минеральныхъ веществъ, преимущественно хлористыхъ соединеній, значительно увеличивается. Такъ, напр., можно считать загрязненною экскрементами и негодною для питья колодезную воду, содержащую въ 100,000 частяхъ:

60 ч. сухаго остатка,
10 ч. хлора,
7,3 ч. азотной кислоты,
много амміака,
много азотистой кислоты и требующей 1,5 ч. марганцовокаліевой соли.

Если вода содержитъ въ 100,000 частяхъ:

60 ч. сухаго остатка,
10 ч. хлора,
1,5 ч. азотной кислоты,

не содержитъ амміака и азотистой кислоты и требуетъ 0,7 ч. марганцовокаліевой соли, то она несомнѣнно также была загрязнена экскрементами, но органическія вещества успѣли уже окисляться до такой степени, что амміакъ и азотистая кислота исчезли, азотная кислота дошла до нормы. Воду, свободную отъ азотистой кислоты и амміака, но содержащую хлористыя и азотныя соединенія выше нормы, можно спокойно употреблять какъ питьевую воду. Нельзя назвать также негодною для употребленія воду, въ которой одна или другая составная часть превышаетъ нормальное число, послѣднее имѣетъ мѣсто только тогда, когда всѣ или большинство приведенныхъ здѣсь составныхъ частей находятся въ значительномъ избыткѣ.

Микроскопическое изслѣдованіе воды, прежде часто употребляемое, въ настоящее время имѣетъ лишь второстепенное зна-

ченіе, какъ предварительное и пополняющее бактеріологическое изслѣдованіе. При помощи микроскопа можно опредѣлять характеръ плавающихъ веществъ въ водѣ, между которыми могутъ быть найдены и патогенные микроорганизмы.

Бактеріологическое изслѣдованіе является самою существенною задачею при опредѣленіи пригодности воды въ гигіеническомъ отношеніи. Вода считается вообще тѣмъ чище, чѣмъ менѣе въ ней находится микроорганизмовъ. Ключевая вода можетъ быть при извѣстныхъ условіяхъ совершенно свободною отъ послѣднихъ, или содержать ихъ въ самомъ незначительномъ количествѣ. Въ не загрязненной колодезной водѣ должны находиться не болѣе 500 зародышей въ 1 ccm. воды. Если она содержитъ болѣе указанной нормы, то такую воду можно считать вредною, какъ питьевую. Кромѣ количественнаго бактеріальнаго изслѣдованія воды, послѣднее подвергается еще качественному опредѣленію находящихся въ ней микроорганизмовъ, причемъ является главною задачею полученіе чистыхъ культуръ выше описанныхъ патогенныхъ микроорганизмовъ.

80. Aqua destillata.

Перегнанна вода. Destillirtes Wasser. Eau destillée. Destilled water.

Чистая рѣчная или ключевая вода вливается въ хорошо вылуженный кубъ, съ оловяннымъ шлемомъ и холодильникомъ, вылуженнымъ внутри, потомъ перегоняется. Первыя части перегоняющейся воды выбрасываются, потому что онѣ содержатъ углекислоту, углеамміачную соль и, сверхъ того, онѣ уносятъ съ собою пыль изъ шлема и холодильника. Но потомъ уже вода медленно перегоняется до тѣхъ поръ, пока въ кубѣ не останется около трети взятой воды, послѣ чего перегонка прекращается. Полученная перегнанная вода сохраняется въ бутыляхъ, хорошо закупоренныхъ.

Подъ названіемъ „перегнанной воды, Aqua destillata“, мы подразумѣваемъ такую воду, которая получается изъ обыкновенной тѣмъ, что послѣднюю посредствомъ нагрѣванія превращаютъ въ пары, которые при охлажденіи снова переходятъ въ жидкое состояніе. Этимъ достигается отдѣленіе воды отъ нерастворенныхъ въ ней нелетучихъ (твердыхъ) веществъ; сверхъ того она освобождается отъ такихъ растворенныхъ въ ней примѣсей, которыя легче улетучиваются, чѣмъ водяныя пары. Для достиженія послѣдней цѣли является необходимымъ дробная перегонка.

Перегнанная вода приготовляется, несомнѣнно, въ каждой аптекѣ, для чего пользуются, по предписанію фармакопеи, особымъ перегоннымъ кубомъ, при употребленіи котораго можно съ достовѣрностью получить чистую воду. Въ аптекахъ, гдѣ существуютъ особые паровые котлы

для полученія водяныхъ паровъ, пользуются послѣдними съ тою же цѣлью. Этотъ способъ даетъ достаточно чистую воду, такъ какъ паровой котелъ, равно какъ перегонный кубъ, труднѣе подвергается загрязненію посторонними веществами, чѣмъ обыкновенный паровой аппаратъ. Перегнанная вода, получаемая какъ побочный продуктъ въ обыкновенномъ паровомъ аппаратѣ лабораторіи, не можетъ быть совершенно чиста отъ случайныхъ примѣсей; такая вода по предписанію фармакопеи и не должна быть употребляема для приготовленія препаратовъ и рецептурныхъ формъ. Сверхъ того доброкачественность перегона зависитъ отъ рода употребляемой для перегонки простой воды.

Приготовленіе Aquae destillatae purissimae. Въ перегонный кубъ помѣщается чистая колодезная вода, такъ какъ послѣдняя въ большинствѣ случаевъ (хотя и не всегда) содержитъ менѣе всего органическихъ веществъ и амміака; въ рѣдкихъ случаяхъ колодезная вода имѣетъ такую чистоту, чтобы сейчасъ при первой перегонкѣ получилась чистая перегнанная вода. — Довольствуются обыкновенно тѣмъ, что выбрасываютъ переходящую въ началѣ $^1/_{20}$—$^1/_{10}$ часть и собираютъ слѣдующую часть, предполагая, что съ первою фракціею уходятъ весь амміакъ и углекислота. Но этимъ способомъ все таки не удается, получить безусловно чистую воду; какъ было замѣчено, амміакъ переходитъ съ первою $^1/_5$ перегона и многія органическія вещества сопровождаютъ перегонъ до самаго конца операція. Если въ водѣ находится много хлористаго магнія, то въ перегонѣ можетъ оказаться даже соляная кислота.

Чтобы съ достовѣрностью получить чистую перегнанную воду, необходимо подвергать испытанію перегоняемую воду и согласно съ исходомъ послѣдняго передъ перегонкою подвергать воду подходящей предварительной обработкѣ. Поступаютъ слѣдующимъ образомъ.

1) Прежде всего надо узнать, находится-ли въ водѣ аммоній, хлористыя соединенія и органическія вещества. Если въ ней находятся только слѣды амміачной соли, особенно углеамміачная соль и нѣтъ хлористыхъ соединеній, т. е. если не получается мути съ азотносеребряной солью въ продолженіи $^1/_4$ часа, то достаточно, для связыванія амміака прибавить на 1 литръ воды 0,5 — 1 g. квасцовъ. Если въ водѣ находятся одновременно хлористыя соединенія, то квасцы хотя и связываютъ амміакъ, превращаясь въ основныя квасцы, но въ то же время освобождается изъ хлористыхъ соединеній соляная кислота, и перегонъ содержитъ слѣды послѣдней. Для устраненія этого неудобства требуется кромѣ (1 g.) квасцовъ еще прибавленіе 0,06 g. оффициальной фосфорнонатріевой соли, чтобы получить перегнанную воду, свободную отъ амміака и соляной кислоты. Указанное отношеніе 0,06 g. кристаллической фосфорнонатріевой соли ($Na_2 H PO_4 + 12 H_2 O$) къ 1 g. каліевыхъ квасцовъ имѣетъ извѣстное основаніе. Если берутъ, напр., только 0,5 g. фосфорной на 1 g. квасцовъ, то въ перегонѣ легко можетъ оказаться соляная кислота. — Перегоняемую воду, напр. 100 литровъ, помѣщаютъ въ кубъ, такъ, чтобы послѣдній былъ наполненъ до $^2/_3$, прибавляютъ, смотря по свойству воды, 50 — 100 g. каліевыхъ квасцовъ, растворенныхъ въ 1 литрѣ воды и, послѣ смѣшиванія, $^2/_3$ количества квасцовъ, т. е. 34 — 35 до 67 — 70 g. кристаллической фосфорнонатріевой соли, также растворенной въ 0,5 литра воды и смѣшиваютъ.

Воду нагрѣваютъ въ открытомъ кубѣ до кипѣнія, которое продолжаютъ нѣкоторое время (около 15 минутъ), для удаленія воздуха и углекислоты, покрываютъ шлемомъ, перегоняютъ, удаляютъ переходящую въ началѣ $^1/_{10}$ часть перегона и собираютъ послѣдующее до тѣхъ поръ, пока не останется въ кубѣ около $^1/_{10}$ всего количества взятой для перегонки воды.

2) Прибавленіемъ квасцовъ, а также и кипяченіемъ въ открытомъ кубѣ, уничтожаются только незначительные слѣды органическихъ веществъ. Если вода богата

органическими веществами, что узнается прибавленіемъ къ 20 ccm. воды 2 ccm. 0,5% — раствора марганцовокаліевой соли и 5 ccm. разведенной сѣрной кислоты, которые обезцвѣчиваются въ теченіе 2 минутъ, то пользуются слѣдующимъ способомъ.

Въ стеклянные баллоны или глиняные горшки вливаютъ 100 литровъ воды и прибавляютъ растворъ 2,5 g. марганцовокаліевой соли въ 250 ccm. воды; черезъ 12 часовъ прибавляютъ растворъ 100 g. каліевыхъ квасцовъ и затѣмъ черезъ часъ 70 g. кристаллической фосфорнонатріевой соли, также въ растворѣ, смѣшиваютъ и по истеченіи дальнѣйшихъ 12 часовъ, въ каковое время успѣлъ образоваться болѣе или менѣе окрашенный осадокъ, воду фильтруютъ прямо въ кубъ, кипятятъ въ незакрытомъ кубѣ 10 минутъ и начинаютъ перегонку, помѣщая между кубомъ и шлемомъ кусокъ очень рѣдкой полотняной или бумажной матеріи, чтобы вода не брызгала въ шлемъ.

Выбрасываніе первой части перегона въ количествѣ $^1/_{20}$ — $^1/_{10}$ всего содержимаго куба, имѣетъ цѣлью удаленіе, во-первыхъ, углекислоты и воздуха, растворенныхъ въ водѣ, затѣмъ очистку шлема и холодильника, которые, хотя по настоящему и должны быть всегда чисты, но все-таки рѣдко оказываются совсѣмъ свободными отъ пыли.

Для очистки охладительной трубы слѣдуетъ опорожнять холодильную бочку и пропускать черезъ трубу горячіе водяные пары.

Сосудомъ для собиранія перегнанной воды служитъ всегда чистая стеклянная бутыль, отверстіе которой, вмѣстѣ съ погруженнымъ въ нее концомъ холодильной трубы закрывается ватою, чтобы препятствовать проникновенію находящейся въ воздухѣ пыли. Бутыль ни въ какомъ случаѣ нельзя замѣнить банкою.

Свойства и испытаніе перегнанной воды. Она должна быть совершенно безцвѣтна, прозрачна, безъ малѣйшаго запаха и вкуса и не обнаруживать никакой реакціи на лакмусовыя бумаги. При выпариваніи на часовомъ стеклышкѣ до-суха не получается никакого остатка. — Отъ прибавленія азотносеребряной, азотнобаріевой, щавелевоамміачной солей, сѣроводорода, сѣрнистаго аммонія и реактива Nessler'a не должно происходить перемѣны.

При испытаніи перегнанной воды обращаютъ вниманіе 1) на летучесть. Въ гладкой платиновой чашкѣ, защищенной отъ пыли опрокинутой надъ нею воронкою, выпариваютъ $^1/_2$ литра перегнанной воды: не должно оставаться никакого остатка. Эта проба замѣняется фармакопеею тѣмъ, что выпариваютъ нѣсколько капель воды на гладкомъ часовомъ стеклышкѣ и послѣднее разсматриваютъ подъ микроскопомъ, при чемъ не долженъ быть замѣчаемъ остатокъ, даже при увеличеніи въ 100 разъ.

2) Отсутствіе амміака. Въ 10 ccm. воды, къ которымъ прибавлено 5 капель раствора хлорной ртути, не должно въ теченіе 5 минутъ появляться ни мути, ни опалесценціи. Реакція происходитъ слѣдующимъ образомъ:

$$\underset{\text{хлорная ртуть}}{HgCl_2} + \underset{\text{амміакъ}}{2NH_3} = \underset{\text{хлористый аммоній}}{NH_4Cl} + \underset{\text{амидисто хлорная ртуть.}}{NH_2HgCl}$$

Чувствительнѣе хлорной ртути дѣйствуетъ реактивъ Несслера (см. реактивы), нѣсколько капель котораго прибавляютъ къ 10 ccm. воды. Не должно появляться желтаго окрашиванія, вслѣдствіе образованія буро-желтаго соединенія амидисто-іодной ртути съ окисью ртути.

3) Отсутствіе хлористаго водорода. Послѣдній находится въ перегонѣ, если колодезная вода содержала хлористый магній или хлористый аммоній, или если къ содержащей хлористое соединеніе водѣ были прибавлены только квасцы, безъ фосфорнонатріевой соли.

При температурѣ кипѣнія воды упомянутыя хлористыя соли разлагаются, освобождая хлористый водородъ.—Къ 10 ccm. воды прибавляютъ 4—5 капель азотносеребряной соли. Не должно ни сейчасъ, ни черезъ нѣсколько минутъ появляться мути или опалесценціи.

4) Отсутствіе углекислоты. При взбалтываніи 15 g. перегнанной воды съ 30 g. известковой воды, въ закупоренной стклянкѣ, не должно образовываться мути.

5) Отсутствіе органическихъ веществъ. 100 ccm. перегнанной воды и 1 ccm. разведенной сѣрной кислоты нагрѣваютъ до кипѣнія, затѣмъ прибавляютъ 0,3 ccm. раствора марганцовокаліевой соли (1 : 1000) и снова кипятятъ въ продолженіе 3 минутъ, при чемъ не должно происходить обезцвѣчиванія жидкости.

Обезцвѣчиваніе могутъ произвести органическія вещества, а кромѣ послѣднихъ еще присутствующая азотистая кислота.

6) Отсутствіе реакціи на синюю и красную лакмусовыя бумаги, которыя оставляются въ водѣ въ продолженіе 5 минутъ.

7) Отсутствіе азотной кислоты. Отъ раствора дифениламина въ чистой крѣпкой сѣрной кислотѣ (3—4 mg. перваго на 2 g. послѣдней), прибавленнаго къ перегнанной водѣ такъ, чтобы обѣ жидкости не смѣшивались, не должно происходить синяго окрашиванія, въ видѣ кольца въ томъ мѣстѣ, гдѣ соприкасаются двѣ жидкости.

8) Присутствіе неорганическихъ веществъ обнаруживалось бы уже подъ 1). Въ такомъ случаѣ испытаніе съ сѣроводородомъ и сѣрнистымъ аммоніемъ оказалось бы излишнимъ. Равнымъ же образомъ обнаруживалось бы подъ 1) присутствіе солей.

Сохраненіе. Перегнанная вода сохраняется въ хорошо и плотно закупориваемыхъ стклянкахъ возможно тщательно отъ доступа воздуха, всегда содержащаго углекислоту, амміакъ и пыль. Въ пыли находятся зародыши различныхъ микроорганизмовъ, развивающихся затѣмъ въ старой перегнанной водѣ.—Простыя пробки, назначенныя для закупориванія бутылей, предварительно промываются горячею водою.

Примѣненіе. Перегнанная вода должна быть употребляема для всѣхъ растворовъ (Solutiones), подкожныхъ впрыскиваній, водныхъ настоевъ (Infusa), многихъ отваровъ (Decocta) и другихъ оффицинальныхъ и магистральныхъ формъ.

Она употребляется даже тогда, если врачемъ прописана простая вода, во всѣхъ тѣхъ случаяхъ, гдѣ послѣдняя можетъ содѣйствовать разложенію лѣкарственныхъ веществъ, слѣдовательно, для растворенія ртутныхъ, серебряныхъ, золотыхъ, свинцовыхъ и проч. солей.

Для глазныхъ капель и примочекъ и для подкожныхъ впрыскиваній слѣдуетъ употреблять абсолютно чистую, простерилизованную воду. Для этой цѣли кипятятъ потребное ежедневно количество воды въ колбѣ, закрытой ватой и сохраняютъ въ прохладномъ мѣстѣ.

81. Aqua Feniculi.

Укропная вода. Fenchelwasser. Eau de fenouil. Fennel water.

Rp. Fructuum Feniculi contusorum partem unam... 1
Aquae communis sufficientem quantitatem.

Перегоняются тридцать частей укропной воды.

Она мутновата, укропнаго запаха и вкуса. Въ прохладномъ мѣстѣ часто выдѣляется небольшое количество эѳирнаго масла. Въ такомъ случаѣ слѣдуетъ воду поставить въ теплое мѣсто (при 30—40°), сильно взболтать и процѣдить сквозь пропускную бумагу.

Къ тексту фармакопеи немного прибавить. Для полученія насыщенной эѳирнымъ масломъ укропной воды предписывается употребленіе толченаго укропа.

При перегонкѣ выдѣляются изъ воды значительныя количества нерастворимаго эѳирнаго масла. По этому слѣдуетъ собрать переходящую укропную воду въ флорентинской стклянкѣ, чтобы получить лишнее эѳирное масло. Гдѣ укропная вода употребляется въ большомъ количествѣ, имѣется возможность получить въ собственной лабораторіи все количество потребнаго укропнаго масла, при томъ превосходнаго качества. Но даже при употребленіи флорентинской стклянки остается въ укропной водѣ нерастворившееся эѳирное масло, въ виду чего воду, прежде чѣмъ помѣщать въ штандглазы, взбалтываютъ (нагрѣтую предварительно до 30—40°) и пропускаютъ сквозь пропускную бумагу.

Свѣжеприготовленная укропная вода мутновата и со временемъ дѣлается прозрачною. Послѣднее обстоятельство объясняется тѣмъ, что укропная вода вначалѣ содержитъ много нерастворенаго масла, которое со временемъ выдѣляется на поверхности въ кристаллическомъ видѣ.

Укропная вода назначается иногда per se по чайной ложкѣ въ дѣтской практикѣ, какъ желудочное средство, иногда какъ воспріемлющее при составленіи микстуръ и глазныхъ лѣкарствъ.

*82. Aqua Menthae crispae.

Вода кудрявой мяты. Krauseminzwasser. Eau de menthe crépue. Water of crispedmint.

Rp. Olei Menthae crispae partem unam..... 1
Aquae destillatae calidae partium tria milia.. 3000

Масло кудрявой мяты сильно взбалтывается съ горячею водою (60 — 70°), послѣ чего остывшая вода кудрявой мяты процѣживается сквозь пропускную бумагу.

Вода кудрявой мяты мутновата.

Вода кудрявой мяты иногда требуется въ ручной продажѣ, въ оффицинальной медицинѣ она почти совсѣмъ вытѣснена болѣе вкусною водою перечной мяты. Если врачемъ прописано просто Aqua Menthae, то принято отпускать Aqua Menthae piperitae.

*83. Aqua Menthae piperitae.

Вода перечной мяты. Pfefferminzwasser. Eau de menthe poivrée. Water of peppermint. Peppermint water.

Rp. Olei Menthae piperitae partem unam 1
Aquae destillatae calidae partium duo milia.. 2000

Масло перечной мяты сильно взбалтывается съ горячею водою (60 — 70°), послѣ чего остывшая вода перечной мяты процѣживается сквозь пропускную бумагу.

Вода перечной мяты мутновата, пріятнаго запаха и вкуса.

Въ растворѣ находится ментолъ, между тѣмъ какъ другая, лишенная запаха составная часть мятнаго масла — ментенъ — въ водѣ не растворяется и дѣлаетъ послѣднюю мутною.

Назначается per se или какъ благовонное воспріемлющее для различныхъ веществъ съ непріятнымъ вкусомъ, особенно для растворенія щелочныхъ солей и для сатурацій.

*84. Aqua Menthae piperitae spirituosa.

Спиртная вода перечной мяты.

Rp. Olei Menthae piperitae partem unam 1
Spiritus Vini rectificati 70% partes centum quadraginta quatuor..... 144
Aquae destillatae partes quadringentas triginta duas 432

Мятное масло сильно взбалтывается со спиртомъ и съ водою, послѣ чего жидкость процѣживается сквозь пропускную бумагу.

Спиртная вода перечной мяты мутновата, пріятнаго запаха и вкуса.

Употребляется какъ простая мятная вода, но служитъ отличнымъ растворителемъ трудно растворимыхъ въ водѣ средствъ, какъ спиртныхъ экстрактовъ, алкалоидовъ и проч.

*85. Aqua Picis.

Aqua picea. Solutio Picis. Дегтярная вода. Theerwasser. Eau de goudron. Tar-water.

Rp. Picis liquidae Betulae partem unam 1
Aquae communis partes decem 10
Aquae communis partes triginta 30

Березовый дёготь сперва промывается сильнымъ взбалтываніемъ съ 10 ч. воды, послѣ чего вода сливается и выбрасывается, а дёготь вторично обливается 30 ч. воды и оставляется на 8 дней при частомъ взбалтываніи. Послѣ этого дегтярная вода процѣживается сквозь пропускную бумагу и сохраняется въ хорошо закупоренныхъ стклянкахъ въ прохладномъ мѣстѣ.

Дегтярная вода прозрачна, желтоватаго цвѣта, дегтярнаго запаха и вкуса.

Не должна быть заготовляема на продолжительное время.

Фармакопея предписываетъ для приготовленія дегтярной воды употреблять березовый деготь, отличающійся въ значительной степени отъ сосноваго дегтя (см. Pix liquida). Изъ составныхъ частей дегтя извлекаются водою преимущественно метиловый спиртъ и уксусная кислота, затѣмъ фенолообразныя вещества (креозотъ) и продукты пригорѣлаго свойства.

Къ реактивамъ дегтярная вода имѣетъ слѣдующія отношенія: азотносеребряная соль производитъ бѣлую муть и при вскипяченіи происходитъ возстановленіе серебра. Хлорное золото возстановляется уже на холодѣ, щелочный растворъ мѣди — при кипяченіи. Уксусно-свинцовая соль не производитъ помутнѣнія, или только самое незначительное. Слабый растворъ хлорнаго желѣза даетъ зеленовато-или желтовато-бурое окрашиваніе, которое дѣлается темнѣе при кипяченіи. Хлорная ртуть не производитъ помутнѣнія, но жидкость желтѣетъ при кипяченіи и послѣ прибавленія ѣдкаго амміака получается сѣрый осадокъ. Растворъ ѣдкаго натра окрашиваетъ воду въ желтый цвѣтъ, при кипяченіи—въ буровато-желтый.

Сохраненіе. Фармакопея предписываетъ не заготовлять дегтярную воду на продолжительное время. Старая вода, выдѣляющая хлопья, принимаетъ непріятный запахъ, совершенно различный отъ крѣпкаго дегтярнаго запаха. Она сохраняется лучше всего въ совершенно наполненныхъ бутылкахъ изъ подъ минеральныхъ водъ, въ прохладномъ мѣстѣ.

Очень практичнымъ оказывается способъ для приготовленія дегтярной воды, помѣщенный въ германскую фармакопею: 1 ч. дегтя смѣшиваютъ съ 3 ч. крупно истолченной пемзы, промытой предварительно водою и просушенной и сохраняютъ до надобности. При употребленіи взбалтываютъ 2 части дегтярнаго порошка съ 5 ч. перегнан-

ной воды въ продолженіе 5 минутъ и фильтруютъ. Подобнымъ образомъ получается возможность приготовлять дегтярную воду ex tempore и всегда имѣть ее свѣжую и неразложившуюся.

Примѣненіе. Дегтярная вода имѣетъ противогнилостныя и противобродильныя свойства. Она употребляется наружно для перевязокъ ранъ и опухолей, сопровождаемыхъ выдѣленіемъ гноя и язвенныхъ секретовъ и для обмыванія при накожныхъ болѣзняхъ. Внутрь по столовой ложкѣ или чайной чашкѣ при хроническихъ катаррахъ дыхательныхъ и половыхъ органовъ, слизистой оболочки желудка и кишекъ при бронхитѣ, даже чахоткѣ. Для улучшенія вкуса прибавляютъ Sirupus Balsami Peruviani или Elaeosacharum Vanillae.

Liqueur de goudron concentré Guyot представляетъ собою концентрированную дегтярную воду и при употребленіи разбавляется водою. 10 kg. березоваго дегтя съ 20 kg. воды и 1 kg. кристаллизованной соды подвергаютъ перегонкѣ и собираютъ летучія составныя части дегтя. Остатокъ въ перегонномъ кубѣ обрабатываютъ такимъ количествомъ воды, чтобы получилось всего 50 литровъ, даютъ отстояться, сливаютъ съ нерастворенной части, смѣшиваютъ съ полученнымъ раньше перегономъ и фильтруютъ черезъ нѣсколько дней.

---

86. Aqua Plumbi.

Aqua plumbica s. saturnina. Liquor Plumbi acetici basici dilutus. Свинцовая вода. Bleiwasser. Eau de Saturne. Eau blanche. Lotion de sousacetate de plomb. Lead water. Cooling water.

Rp. Plumbi acetici basici soluti partem unam..... 1
Aquae destillatae partes quadraginta novem..... 49
Misceantur.
Свинцовая вода нѣсколько мутна.
Приготовляется ex tempore.

Свѣжеприготовленная смѣсь свинцоваго уксуса съ перегнанною водою имѣетъ видъ почти прозрачной, немного опализирующей жидкости, которая медленно, въ открытомъ сосудѣ скоро, дѣлается мутною, при чемъ подъ дѣйствіемъ углекислоты воздуха выдѣляется основная углесвинцовая соль. Послѣдняя растворяется въ уксусной кислотѣ и жидкость дѣлается прозрачною.

Съ разведенною сѣрною кислотою свинцовая вода даетъ бѣлый осадокъ, состоящій изъ сѣрносвинцовой соли, съ двухромокаліевою солью—желтый осадокъ изъ хромосвинцовой соли. Оба осадка растворяются въ растворѣ ѣдкаго натра.

Для рецептурныхъ цѣлей свинцовая вода приготовляется ex tempore, для ручной продажи ее можно держать въ небольшомъ запасѣ, такъ какъ очень мутная вода слабѣе дѣйствуетъ чѣмъ прозрачная. Передъ употребленіемъ осадокъ распредѣляется въ жидкости посредствомъ сильнаго взбалтыванія.

Предостереженіе! Не слѣдуетъ отпускать свинцовую воду въ чашкахъ, стаканахъ, пивныхъ бутылкахъ и т. д. и сосудъ долженъ всегда быть снабженнымъ надписью „наружное“.

Дѣйствіе и примѣненіе. Свинцовая вода дѣйствуетъ, на основаніи находящагося въ ней свинцоваго уксуса на раны, на кожу и слизистыя ткани, образуя осадки изъ свинцоваго альбумината и подобныхъ соединеній, затѣмъ какъ противовоспалительное и ограничивающее отдѣленія.

Она употребляется исключительно наружно, въ обширныхъ размѣрахъ для охлаждающихъ, препятствующихъ воспаленію и ограничивающихъ выдѣленія примочекъ. Вслѣдствіе всасыванія легко можетъ происходить отравленіе свинцомъ. Слѣдуетъ отсовѣтовать кормящимъ грудью женщинамъ пользоваться свинцовой водою для примочекъ на больные соски, такъ какъ ребенокъ очень легко можетъ подвергаться отравленію свинцомъ.

*87. Aqua Plumbi Goulardi.

Aqua Plumbi spirituosa. Aqua Goulardi. Гулярдова вода. Goulard's Wasser.

Rp. Plumbi acetici basici soluti partem unam..... 1
Aquae communis, partes quadraginta quinque 45
Spiritus Vini rectificati 70% partes quatuor.... 4
Misceantur.

Гулярдова вода мутна.

Приготовляется ex tempore.

Около 1760 года Goulard приготовлялъ посредствомъ кипяченія окиси свинца съ уксусомъ „Extrait de Saturne"; взявъ 1 чайную ложку этого „экстракта" и 2 чайныя ложки водки на бутылку воды онъ получилъ „Eau végéto-minerale".

Отпускается Гулярдова вода только тогда, когда она прямо прописывается. Присутствіе спирта иногда можетъ быть очень полезнымъ для извѣстныхъ лѣчебныхъ цѣлей.

88. Aqua Rosae.

Розовая вода. Rosenwasser. Eau distillée de rose. Rose-water.

Rp. Olei Rosae partem unam..... 1
Aquae destillatae calidae partium quatuor milia 4000

Розовое масло сильно взбалтывается съ горячею водою (60—70°), послѣ чего остывшая розовая вода процѣживается сквозь пропускную бумагу.

Розовая вода прозрачна, пріятнаго запаха.

Не должна быть заготовляема на продолжительное время.

Розовая вода принадлежитъ къ тѣмъ ароматнымъ водамъ, которыя получаются болѣе высокаго качества взбалтываніемъ эѳирнаго масла съ горячею водою, чѣмъ посредствомъ перегонки соотвѣтствующихъ частей растенія, по крайней мѣрѣ, относительно розовыхъ цвѣтовъ, растущихъ въ нашихъ центральныхъ губерніяхъ.

Въ водѣ растворяется только жидкая часть розоваго масла, такъ наз. розеолъ; легко застывающій, почти неимѣющій запаха углеводородъ-розенъ, не растворяется и удаляется фильтрованіемъ, которое производится съ совершенно остывшею водою.

Фармакопея предписываетъ приготовленіе довольно концентрированной розовой воды, между тѣмъ хорошаго розоваго масла достаточно половинное количество для полученія хорошей воды.

Достоинство розовой воды опредѣляется исключительно по ея запаху.

---

*89. Arbutinum.

Арбутинъ. Arbutin. Arbutine.

Исторія. Kavalier открылъ въ 1852 г. принадлежащій къ глюкозидамъ арбутинъ въ листьяхъ толокнянки (Arctostaphylos officinalis Wimmers seu Arbutus Uva Ursi L), въ которой онъ находится въ связи съ метиларбутиномъ. Затѣмъ его нашли Zwenger и Himmelmann въ Pirola umbellata Z.; Maisch въ Calluna vulgaris, Ledum palustre, Epigaea, Gaultheria. Также оказалось идентичнымъ съ арбутиномъ горькое вещество изъ Vaccinium Vitis Jdaea, которое раньше называли „вакцининомъ".

Приготовленіе. Главнымъ матеріаломъ для полученія арбутина служатъ въ настоящее время листья толокнянки, содержащіе въ 100 ч. около 3,5 ч. арбутина, рядомъ съ большимъ количествомъ дубильнаго вещества, галловой кислоты, экстрактивныхъ, камедистыхъ веществъ, смолы и проч. Поступаютъ при этомъ слѣдующимъ образомъ.

10 ч. измельченныхъ сухихъ листьевъ толокнянки обливаютъ 25 ч. кипящей воды и черезъ часъ выжимаютъ. Къ остатку прибавляютъ еще разъ 15 ч. кипящей воды и черезъ часъ снова выжимаютъ. Смѣшанныя жидкости нагрѣваютъ до 60° C., фильтруютъ и къ еще горячему фильтрату прибавляютъ свинцовый уксусъ (Liquor Plumbi acetici) до тѣхъ поръ, пока въ продолженіе 10—15 минутъ послѣ прибавленія послѣдняго еще образуется осадокъ. Этимъ выдѣляются изъ жидкости различныя постороннія, преимущественно дубильныя вещества. Смѣси даютъ отстоять и сливаютъ прозрачную жидкость съ волюминознаго осадка; послѣдній затѣмъ выжимается. Подогрѣтую прозрачную жидкость пресыщаютъ сѣроводороднымъ газомъ, до полнаго выдѣленія находящагося въ растворѣ свинца, который затѣмъ отфильтровывается. Прозрачная жидкость выпаривается до $^1/_3$ своего объема и даетъ при охлажденіи кристаллическую массу, состоящую приблизительно изъ 10% воды, 35% глюкозы и 55% арбутина. На другой день маточный разсолъ сливаютъ съ кристаллической массы, выпариваютъ до $^1/_3$ и получаютъ вновь кристаллы. Послѣдніе остатки маточнаго разсола выбрасываются. Полученный такимъ образомъ не чистый арбутинъ растворяется въ горячей водѣ, настаивается съ свѣжепрокаленнымъ животнымъ углемъ, фильтруется и выпаривается до кристаллизаціи. — При всѣхъ работахъ съ арбутиномъ слѣдуетъ по возможности избѣгать дѣйствія минеральныхъ кислотъ, его разлагающихъ.

Свойства. Арбутинъ кристаллизуется безцвѣтными, тонкими иголками, съ шелковистымъ блескомъ, безъ запаха, горькаго вкуса, съ 2 частицами воды, изъ которыхъ улетучиваются на воздухѣ $1^1/_2$ частицы, такъ что сухой препаратъ имѣетъ формулу $C_{12}H_{16}O_7 + {}^1/_2 H_2O$. При нагрѣваніи до 100° улетучивается вся вода и остается безводный арбутинъ. Въ чистомъ видѣ сухой препаратъ плавится при 168° C., совершенно безводный — т. е. просушенный при 100° — при 144 — 146° C., образуя безцвѣтную жидкость, которая застываетъ въ аморфную массу.

осадокъ хлористаго серебра (Ag Cl), который не растворяется въ азотной кислотѣ, но легко растворяется въ амміакѣ. Амміачный растворъ долженъ быть прозраченъ, бѣлая муть можетъ имѣть причиною гидрокись висмута; синее же окрашиваніе указываетъ на присутствіе мѣди.

Примѣненіе. Листовое серебро употребляется для серебренія пилюль и лепешекъ. Серебреніе пилюль производится въ состоящихъ изъ двухъ полушарій капсюляхъ изъ рога, твердой резины, дерева или дерева съ фарфоровою вставкою или просто въ стеклянной банкѣ. Пилюльная масса должна имѣть довольно твердую консистенцію и выкатывается безъ помощи порошка. Пилюли, не принимающія серебра, вставляются на короткое время въ помѣщеніе, наполненное водяными парами или намачиваются осторожно жидкимъ растворомъ камеди.—Лепешки серебрятъ, просушивая осторожно готовую выкатанную пластинку, изъ которой будутъ выдавливаться лепешки, намазываютъ жидкимъ растворомъ камеди и покрываютъ цѣльными листами серебра.

Пилюли, содержащія сѣру и нѣкоторыя ея соединенія, какъ напр. Hydrargyrum sulfuratum, Stibium sulfuratum aurantiacum или rubrum, или Asa foetida, вообще не слѣдуетъ покрывать серебромъ, потому что послѣднія въ скоромъ времени чернѣютъ, вслѣдствіе образованія сѣрнистаго серебра.

*91. Argentum nitricum crystallisatum.

Nitras Argenti s. argenticus cristallisatus. Кристаллизованная азотносеребряная соль.

92. Argentum nitricum fusum.

Nitras Argenti s. argenticus fusus. Lapis infernalis. Сплавленная азотносеребряная соль. Адскій камень. Silbernitrat. Silbersalpeter. Salpetersaures Silber. Höllenstein. Nitrate d'argent. Azotate d'argent (fondu). Azotate lunaire. Pierre infernale. Nitrate of silver (in rods). Lunar caustic. Infernal-stone.

Исторія. Приготовленіе растворовъ азотносеребряной соли было извѣстно, какъ кажется, уже древнимъ египтянамъ, такъ какъ на матеріи, въ которую были завернуты муміи, найдены знаки, безсомнѣнно полученные растворомъ серебра. Арабскій химикъ Геберъ (въ 8 столѣтіи) былъ уже знакомъ съ кристаллизованною солью, о сплавленной соли пишетъ въ концѣ 16 столѣтія Angelus Lila, называя ее адскимъ камнемъ, и обращаетъ на нее вниманіе медицинскихъ химиковъ. Robert Boyle (род. 1626, умерш. 1691) пользовался азотносеребряною солью при лѣченіи водянки, вслѣдствіе чего она получила названіе Argentum Hydragogum Boylii или просто — Hydragogum Boylii.

Приготовленіе. При растворенiи чистаго серебра въ чистой азотной кислотѣ, не содержащей хлора, получаются послѣ выпариванія такого раствора кристаллы азотносеребряной соли, свободной отъ постороннихъ металловъ. Но очень затруднительнымъ является полученіе подобныхъ кристалловъ вполнѣ нейтральными, такъ какъ въ нихъ всегда остается немного маточнаго разсола съ свободною азотною кислотою. Удаленіе свободной азотной кислоты удается только при сплавленіи кристалловъ. Послѣднее обстоятельство служитъ причиною

Дѣйствіе и примѣненіе. Арбутинъ разлагается въ организмѣ отчасти въ гидрохинонъ и сахаръ; изъ которыхъ первый образуетъ парное соединеніе съ сѣрною кислотою и въ такомъ видѣ появляется въ мочѣ. Но большая часть арбутина переходитъ въ мочу въ неразложенномъ видѣ, по крайней мѣрѣ, послѣ принятія арбутина моча даетъ съ хлорнымъ желѣзомъ голубое окрашиваніе. На воздухѣ такая моча скоро принимаетъ зеленый цвѣтъ, переходящій въ бурый при превращеніи кислой реакціи мочи въ щелочную. Арбутинъ назначается по 1,0 g. pro dosi и 4,0 g. и болѣе pro die при болѣзняхъ мочеваго пузыря, но съ сомнительнымъ результатомъ.

---

90. Argentum foliatum.

Листовое серебро. Blattsilber. Argent en feuilles. Argent lamelliforme. Leaf-silver.

Исторія. Золотобойное дѣло, т. е. искусство, превратить въ крайне тонкіе листочки благородные металлы и сплавы мѣди, были извѣстны уже древнимъ египтянамъ, такъ какъ у нихъ найдены различные предметы, обложенные листовымъ золотомъ и серебромъ. Древніе греки украшали свои статуи листовыми металлами. По сообщеніямъ Плинія послѣ разрушенія Карѳагена (145 до Р. Хр.) римляне начали украшать листовымъ серебромъ и золотомъ не только свои дворцы и храмы, но и потолки въ простыхъ жилищахъ и вестибюляхъ. По Плинію умѣли тогда изъ одной унціи золота выбивать 750 листовъ, каждый въ величину 70—80 квадратныхъ сантиметровъ. Теперь получаютъ листовое золото приблизительно въ 3 раза тоньше, чѣмъ прежде.

Для полученія листоваго золота и серебра пользуются возможно чистымъ металломъ, потому что посторонніе примѣси сильно затрудняютъ превращеніе металла въ тонкіе листочки.

Приготовленіе. Чистое серебро превращаютъ въ плитки при помощи валокъ, послѣднія обрабатываютъ молоткомъ, затѣмъ опять посредствомъ валокъ между пергаментною бумагою и, наконецъ, между золотобитными кожицами (наружной тонкой оболочки бычачьей слѣпой кишки, освобожденной отъ жира), пока серебряный листъ не будетъ имѣть толщину въ $^1/_{1500}$ mm. Листовое золото доводится до толщины $^1/_{9000}$ mm. Такъ какъ серебро въ присутствіи другихъ металловъ теряетъ свою тягучесть, и стоимость листоваго серебра опредѣляется по величинѣ листовъ, то чисто практическія соображенія заставляютъ фабриканта примѣнять въ своемъ производствѣ самое чистое серебро.

Поддѣльное серебро получается выкатываніемъ въ тончайшіе листочки олова; послѣднее не даетъ прозрачнаго раствора съ азотною кислотою, оно и значительно толще настоящаго листоваго серебра.

Въ торговлю поступаетъ листовое серебро или въ четырехугольныхъ листочкахъ, уложенныхъ между бумагою и оплачиваемыхъ по числу и величинѣ листочковъ и въ видѣ отбросовъ, получаемыхъ при обрѣзываніи листочковъ и оплачиваемыхъ по вѣсу.

Свойства и испытаніе. По фармакопеѣ, листовое серебро представляется въ видѣ тончайшихъ листочковъ, около $^1/_{1500}$ mm. толщины, они имѣютъ сильный блескъ и легко растворяются въ разведенной азотной кислотѣ, образуя прозрачный, безцвѣтный растворъ. Не растворимый остатокъ указывалъ бы на присутствіе олова или сюрьмы, которыя превращаются при обработкѣ съ азотною кислотою въ метаоловянную или метасюрьмяную кислоты ($Sn\,O_3\,H_2$ или $Sb\,O_3\,H_3$). Отъ прибавленія къ раствору соляной кислоты образуется творожистый

осадокъ хлористаго серебра (Ag Cl), который не растворяется въ азотной кислотѣ, но легко растворяется въ амміакѣ. Амміачный растворъ долженъ быть прозраченъ, бѣлая муть можетъ имѣть причиною гидрокись висмута; синее же окрашиваніе указываетъ на присутствіе мѣди.

Примѣненіе. Листовое серебро употребляется для серебренія пилюль и лепешекъ. Серебреніе пилюль производится въ состоящихъ изъ двухъ полушарій капсюляхъ изъ рога, твердой резины, дерева или дерева съ фарфоровою вставкою или просто въ стеклянной банкѣ. Пилюльная масса должна имѣть довольно твердую консистенцію и выкатывается безъ помощи порошка. Пилюли, не принимающія серебра, вставляются на короткое время въ помѣщеніе, наполненное водяными парами или намачиваются осторожно жидкимъ растворомъ камеди.—Лепешки серебрятъ, просушивая осторожно готовую выкатанную пластинку, изъ которой будутъ выдавливаться лепешки, намазываютъ жидкимъ растворомъ камеди и покрываютъ цѣльными листами серебра.

Пилюли, содержащія сѣру и нѣкоторыя ея соединенія, какъ напр. Hydrargyrum sulfuratum, Stibium sulfuratum aurantiacum или rubrum, или Asa foetida, вообще не слѣдуетъ покрывать серебромъ, потому что послѣднія въ скоромъ времени чернѣютъ, вслѣдствіе образованія сѣрнистаго серебра.

*91. Argentum nitricum crystallisatum.

Nitras Argenti s. argenticus cristallisatus. Кристаллизованная азотносеребряная соль.

92. Argentum nitricum fusum.

Nitras Argenti s. argenticus fusus. Lapis infernalis. Сплавленная азотносеребряная соль. Адскій камень. Silbernitrat. Silbersalpeter. Salpetersaures Silber. Höllenstein. Nitrate d'argent. Azotate d'argent (fondu). Azotate lunaire. Pierre infernale. Nitrate of silver (in rods). Lunar caustic. Infernal-stone.

Исторія. Приготовленіе растворовъ азотносеребряной соли было извѣстно, какъ кажется, уже древнимъ египтянамъ, такъ какъ на матеріи, въ которую были завернуты муміи, найдены знаки, безсомнѣнно полученные растворомъ серебра. Арабскій химикъ Геберъ (въ 8 столѣтіи) былъ уже знакомъ съ кристаллизованною солью, о сплавленной соли пишетъ въ концѣ 16 столѣтія Angelus Lila, называя ее адскимъ камнемъ, и обращаетъ на нее вниманіе медицинскихъ химиковъ. Robert Boyle (род. 1626, умерш. 1691) пользовался азотносеребряною солью при лѣченіи водянки, вслѣдствіе чего она получила названіе Argentum Hydragogum Boylii или просто — Hydragogum Boylii.

Приготовленіе. При растворенiи чистаго серебра въ чистой азотной кислотѣ, не содержащей хлора, получаются послѣ выпариванія такого раствора кристаллы азотносеребряной соли, свободной отъ постороннихъ металловъ. Но очень затруднительнымъ является полученіе подобныхъ кристалловъ вполнѣ нейтральными, такъ какъ въ нихъ всегда остается немного маточнаго разсола съ свободною азотною кислотою. Удаленіе свободной азотной кислоты удается только при сплавленіи кристалловъ. Послѣднее обстоятельство служитъ причиною

тому, что сплавленная азотносеребряная соль предпочитается химиками (которые обыкновенно даютъ предпочтеніе всему кристаллизованному) кристаллической соли. Теперь получаютъ нейтральную, кристаллизованную азотносеребряную соль такимъ образомъ, что растворяютъ сплавленную соль (адскій камень) въ водѣ и раствору даютъ кристаллизоваться.

Сплавленную азотносеребряную соль получили раньше, приготовляя сперва кристаллы, которые затѣмъ были подвергнуты сплавленію. Теперь уже кристалловъ больше не приготовляютъ, а выпариваютъ чистые растворы, т. е. содержащіе только одну азотносеребряную соль, до суха и остатокъ подвергаютъ процессу сплавленія.

Для **приготовленія** сплавленной азотносеребряной соли (адскаго камня, ляписа), которое производится въ большихъ размѣрахъ на фабрикахъ, не пользуются чистымъ серебромъ, а употребляютъ очищенные отъ грязи, жира и проч., кипяченіемъ съ ѣдкимъ кали или содою различные сплавы серебра, изъ которыхъ получается чистый растворъ азотносеребряной соли при помощи подходящихъ способовъ. Общее значеніе имѣютъ слѣдующія правила.

Для всѣхъ операцій примѣняютъ только одну перегнанную воду, загрязненіе растворовъ пылью по возможности избѣгается; фильтрованіе сквозь бумагу допускается только при растворахъ, содержащихъ не болѣе 25% азотносеребряной соли. Болѣе крѣпкіе растворы получаются прозрачными отстаиваніемъ или фильтрованіемъ сквозь стеклянную шерсть, промытую предварительно азотною кислотою.

Смотря по роду обрабатываемаго серебра различаютъ слѣдующіе способы:

I. **Приготовленіе изъ чистаго серебра.** Въ стеклянную колбу помѣщаютъ отвѣшанное количество серебра и обливаютъ необходимымъ для растворенія количествомъ азотной кислоты. Такъ какъ реакція происходитъ согласно слѣдующему уравненію:

$$\underset{324}{3\,Ag} + \underset{252}{4\,HNO_3} = 3\,AgNO_3 + 2\,H_2O + NO$$

то 10 ч. серебра требуютъ

$$324 : 252 = 10 : x \qquad x = 7{,}7$$

или, круглымъ числомъ, 8 ч. безводной или 24,3 ч. оффицинальной чистой 32,5%-азотной кислоты. На колбу, наполненную до $^1/_3$ емкости серебромъ и азотною кислотою, вставляютъ небольшую воронку, чтобы выходящіе пары не уносили съ собою капли азотносеребрянаго раствора. Уже при обыкновенной температурѣ происходитъ дѣйствіе азотной кислоты на серебро въ смыслѣ выше указаннаго уравненія. Происходитъ выдѣленіе газовъ и колба наполняется густыми, темными парами двухокиси азота NO_2. По выше приведенному уравненію образуется сперва безцвѣтная окись азота NO, которая съ кислородомъ воздуха соединяется въ двухокись азота $NO + O = NO_2$. Послѣ прекращенія добровольнаго выдѣленія газовъ, реакція поддерживается осторожнымъ нагрѣваніемъ въ песчаной или водяной банѣ. Операція производится подъ хорошей тягой, такъ какъ вдыханіе паровъ двухокиси азота можетъ имѣть очень вредныя послѣдствія для здоровья.

Полученный такимъ образомъ растворъ азотносеребряной соли выпаривается въ песчаной банѣ и къ концу операціи, когда на поверхности раствора начинается образованіе пленки, помѣшивается стеклянною палочкою. Для удаленія влаги и свободной азотной кислоты масса нагрѣвается до плавленія.

По теоріи 10 ч. серебра должны давать 15,74 ч. азотносеребряной соли, на практикѣ обыкновенно получаются около 15,6 ч., такъ какъ незначительныя потери неизбѣжны.

II. **Приготовленіе изъ сплавовъ серебра.** При этомъ различаютъ два случая.

а) Въ сплавѣ находится менѣе 10% мѣди. Въ началѣ поступаютъ такъ же, какъ при I (приготовленіе изъ чистаго серебра) и получаютъ растворъ (нерастворимый остатокъ изслѣдуется на золото), содержащій азотномѣдную и азотно-

серебряную соли (а можетъ быть и небольшія количества азотновисмутовой и свинцовой солей). Этотъ растворъ выпариваютъ пока до суха, чтобы удалить по возможности излишекъ азотной кислоты. Остатокъ растворяютъ въ водѣ и растворъ нагрѣваютъ съ достаточнымъ количествомъ окиси серебра [1]). При помощи послѣдней выдѣляются азотнокислыя соли мѣди и висмута, въ видѣ гидрокисей или окисей, вполнѣ, а свинецъ — только отчасти.

$$Cu(NO_3)_2 + Ag_2O = 2\,AgNO_3 + CuO.$$

Когда фильтрованный растворъ не даетъ болѣе съ амміакомъ голубаго окрашиванія или съ желтою кровяною солью чисто бѣлаго осадка (но не красноватаго), тогда растворъ азотносеребряной соли уже будетъ свободенъ отъ мѣди и, профильтрованный, можетъ быть выпариваемъ до суха.

Для полученія необходимой при описанной операціи окиси серебра осаждаютъ растворъ чистой азотносеребряной соли растворомъ ѣдкаго натра [2]) и промываютъ осадокъ перегнанною водою до тѣхъ поръ, пока послѣ выпариванія немного фильтрата послѣдній болѣе не дастъ твердаго остатка. Можно также и жидкость, содержащую азотномѣдную и серебряную соли, раздѣлить на двѣ неравныя части (при раздѣленіи принимаютъ въ расчетъ отношеніе, въ которомъ присутствуютъ Cu и Ag); одну, меньшую часть нагрѣваютъ до кипѣнія, прибавляютъ растворъ ѣдкаго натра и пользуются промытою смѣсью окисей мѣди и серебра для осажденія азотномѣдной соли. Понятно, что примѣсь окиси мѣди не имѣетъ никакого вліянія на процессъ осажденія, такъ какъ при осажденіи посредствомъ чистой окиси серебра также выдѣляется окись мѣди, и въ концѣ концовъ совершенно безразлично, получается-ли послѣдняя въ болѣе или менѣе значительномъ количествѣ.

b) Въ сплавѣ находятся болѣе 10% мѣди. Въ такомъ случаѣ удаляютъ главное количество мѣди по слѣдующему способу: сплавъ растворяютъ въ азотной кислотѣ, растворъ выпариваютъ до суха и нагрѣваютъ сухой остатокъ до темнокраснаго каленія, т. е. приблизительно до 240°. При этой температурѣ азотномѣдная соль разлагается на окись мѣди и различныя окиси азота $Cu(NO_3)_2 = CuO + N_2O_3 + O_2$, азотносеребряная соль не измѣняется, въ крайнемъ случаѣ превращаются небольшія количества въ азотистосеребряную соль. Когда масса перестаетъ пѣниться, ей даютъ остыть и остатокъ обрабатываютъ водою. Если операція была произведена правильно, то образующаяся окись мѣди остается въ видѣ нерастворимаго остатка и азотносеребряная соль переходитъ въ растворъ.

Этотъ способъ страдаетъ слѣдующими недостатками. Во первыхъ, изъ сплавовъ, содержащихъ много мѣди, очень трудно достигается полное отдѣленіе серебра. Затѣмъ онъ требуетъ нѣкотораго навыка и извѣстную долю опытности. Если нагрѣваніе произошло слишкомъ короткое время, то остается неразложенною немного азотномѣдной соли, а при болѣе продолжительномъ нагрѣваніи образуются азотистосеребряная соль, придающая готовому препарату въ скоромъ времени сѣрый цвѣтъ. Азотистосеребряную соль можно превратить въ азотносеребряную посредствомъ выпариванія съ азотною кислотою, сверхъ того уже прибавляютъ азотную кислоту къ фильтрованному раствору азотносеребряной соли, прежде чѣмъ подвергнуть его выпариванію. Если въ растворѣ осталось еще немного азотномѣдной соли, то послѣдняя удаляется по a), посредствомъ окиси серебра. Такъ какъ выдѣлившаяся окись мѣди обыкновенно содержитъ немного серебра, то ее растворяютъ въ разведенной сѣрной кислотѣ и собираютъ перастворимое въ послѣдней серебро.

c) Серебро, содержащее свинецъ, указаннымъ способомъ очень трудно очистить отъ послѣдней примѣси. Не остается ничего другого, какъ его растворить въ азотной кислотѣ, изъ раствора серебро выдѣлить въ видѣ хлористаго серебра, изъ послѣдняго, послѣ промыванія, возстановить металлическое серебро, которое затѣмъ превращается въ азотносеребряную соль.

---

[1]) Надо запомнить (см. также Calcium phosphoricum, Zincum chloratum и др.), что слѣдуетъ по возможности держаться правила, изъ растворовъ солей выдѣлять соли посторонняхъ металловъ посредствомъ окиси или гидрокиси того металла, который образуетъ главную часть смѣси.

[2]) Здѣсь слѣдуетъ обратить вниманіе на то, что при осажденіи азотносеребряной соли ѣдкимъ натромъ никакъ не должны присутствовать ни амміакъ ни амміачныя соли, такъ какъ съ послѣдними легко можетъ образоваться очень взрывчатое гремучее серебро. Несчастный случай подобнаго рода произошелъ въ 1886 г. въ Берлинѣ.

Остатки послѣ приготовленія азотносеребряной соли. Въ лабораторіи имѣется обыкновенно подъ рукою стеклянная банка, содержащая разведенную соляную кислоту, въ которую вливаютъ всѣ жидкости, содержащія серебро и полученныя при различныхъ испытаніяхъ и операціяхъ; собранное такимъ образомъ хлористое серебро сохраняется. Всѣ фильтры, сквозь которые были пропущены растворы серебра, собираются и сжигаются, зола растворяется въ азотной кислотѣ и растворъ вливается въ тотъ же сосудъ. Осадки окиси мѣди и различные остатки, получаемыя при приготовленіи азотносеребряной соли, обливаютъ разведенною простою соляною кислотою, которая растворяетъ окись мѣди и находящееся въ послѣдней серебро оставляетъ въ видѣ хлористаго серебра. Также можно растворить остатки окиси мѣди въ разведенной сѣрной кислотѣ, изъ раствора выдѣлить серебро посредствомъ соляной кислоты (игбѣгая, однакожъ, избытокъ послѣдней), въ видѣ хлористаго серебра, а изъ раствора мѣди получить чистую сѣрномѣдную соль. Различныя жидкости и промывныя воды, получаемыя при приготовленіи азотносеребряной соли подкисляются прямо соляной кислотою, чтобы выдѣлить находящееся въ нихъ серебро въ видѣ хлористаго соединенія и т. д.

Приготовленіе сплавленной азотносеребряной соли. Полученную тѣмъ или другимъ способомъ, посредствомъ выпариванія, азотносеребряную соль помѣщаютъ въ подходящій фарфоровый сосудъ (удобнѣе всего оказывается фарфоровый тигль съ ручкою и носикомъ, но вмѣсто послѣдняго можно такъ же употреблять обыкновенный тигль или фарфоровую чашечку, даже простую фарфоровую банку), покрываютъ послѣдній фарфоровою крышкою и нагрѣваютъ постепенно надъ газовымъ или спиртовымъ пламенемъ.

Азотносеребряная соль плавится при 200° С. Слѣдуетъ обратить вниманіе на то, чтобы не превышать указанную температуру, такъ какъ при 250° С. соль уже разлагается, образуя азотистосеребряную соль, которая при дальнѣйшемъ нагрѣваніи превращается въ металлическое серебро.

Если вслѣдствіе очень сильнаго нагрѣванія выдѣлилось бы немного металлическаго серебра, то прибавляютъ 1—3 капли азотной кислоты, которая его сейчасъ же растворяетъ. Количество азотносеребряной соли, назначенное для сплавленія, должно приблизительно соотвѣтствовать тому количеству, которое помѣщается въ форму. Въ началѣ сплавленія масса немного пѣнится, такъ какъ выдѣляются остатки воды и азотной кислоты; выдѣленіе послѣднихъ ускоряется помѣшиваніемъ подогрѣтою стеклянною палочкою. Когда расплавленная соль приняла видъ прозрачной, безцвѣтной жидкости, имѣющей консистенцію жирнаго масла, то подогрѣваютъ еще носикъ сосуда и вливаютъ массу въ предварительно нагрѣтую до 50—70° С. и вытертую талькомъ форму. Подобная форма (H) дѣлается изъ желѣза, стали, серпентина, даже изъ стекла. Форма состоитъ изъ двухъ половинъ (G), которыя ввинчиваются и образуютъ 6—8—12 закрытыхъ внизу каналовъ. Передъ употребленіемъ она нагрѣвается до 60—70° С. Если налили бы расплавленную массу въ холодную форму, то первая застыла бы слишкомъ скоро въ каналахъ и наполняла бы ихъ только отчасти.

Рис. 75. Ляписная форма.

Когда форма, содержащая массу, совершенно остыла, обѣ половины развинчиваются и палочки выдавливаются изъ каналовъ, осторожно, при помощи стеклянной палочки, на сухую тарелку. Толстыя головки палочекъ отшибаютъ фарфоровымъ пестикомъ, прибавляютъ къ оставшейся въ кастрюлькѣ соли и сплавляютъ снова. Дотрогиваться до палочекъ пальцами, бумагою, перчатками, загрязненіе ихъ пылью тщательно избѣгаются, если желаютъ получить препаратъ, сохраняющій долго свой первоначальный, бѣлый видъ. Палочки помѣщаются посредствомъ пинцета въ сухія и внутри тщательно вычищенные штанглазы.

Въ прошлое время формы вымазывали жиромъ; (Dispens. Bor. Brand., а также и наша Pharm. Castrens. Ruthen. 1818 г. говоритъ: effundatur in

modulos ferreos, parum calefactos, aut sebo, vel oleo leviter illitos). Послѣдствіемъ этого не были бѣлыя, а черныя палочки, отъ куда, можетъ быть, и происходитъ названіе Lapis infernalis.

Выходъ. При осторожно произведенной работѣ можно съ достовѣрностью ожидать изъ 10 ч. серебра 15,5 ч. азотносеребряной соли. Приготовленіе въ фармацевтической лабораторіи только тогда имѣетъ значеніе, когда удается купить дешево старое серебро или приходится утилизовать собравшіеся осадки серебра или, если имѣется возможность приготовлять препаратъ въ болѣе значительныхъ размѣрахъ и, соотвѣтственно этому, расходы сокращаются.

Серебряныя пятна на рукахъ и въ бѣльѣ. Несмотря на всѣ предосторожности, нельзя при приготовленіи азотносеребряной соли избѣгать появленія серебряныхъ пятенъ на рукахъ и на одеждѣ. Въ теченіе первыхъ сутокъ такія пятна очень легко удаляются съ кожи обтираніемъ растворомъ ціанистаго калія и обмываніемъ. Подобный растворъ, впрочемъ, примѣнимъ только тогда, если на кожѣ не имѣется ранъ. Посредствомъ стекляной палочки помѣщаютъ на пятно нѣсколько капель раствора и обтираютъ его палочкою. Старыя пятна намачиваютъ растворомъ марганцовокаліевой соли, черезъ часъ—крѣпкою соляною кислотою и обмываютъ, наконецъ, амміакомъ. Пятно можно такъ же обтереть разведенною настойкою іода и затѣмъ промывать крѣпкимъ растворомъ сѣрноватистонатріевой (тіосѣрнонатріевой) соли, наконецъ, амміакомъ. Изъ бѣлья серебряныя пятна легко удаляются посредствомъ раствора ціанистаго калія (но подобный растворъ нельзя отпускать постороннимъ лицамъ).

Свойства а) кристаллизованной азотносеребряной соли. Послѣдняя образуетъ безцвѣтныя, прозрачныя, не содержащія воды таблички, иногда слоистые кристаллы, принадлежащіе къ ромбической системѣ, большею частію составляющіе комбинацію ромбооктаэдра (o) и ромбической призмы (p) съ площадкою (e), обусловливающею форму таблички. Соль не содержитъ кристаллизаціонной воды, уд. вѣсъ 4,328, она безъ запаха, весьма непріятнаго, металлическаго, ѣдкаго вкуса. На воздухѣ и отъ свѣта соль не измѣняется, но отъ органическихъ веществъ она чернѣетъ. Растворяется въ равномъ количествѣ воды, образуя прозрачный и безцвѣтный растворъ нейтральной реакціи, затѣмъ — въ 10,2 ч. 90%-спирта и трудно—въ чистомъ эѳирѣ. Съ ѣдкимъ амміакомъ даетъ безцвѣтный растворъ. Въ крѣпкой азотной кислотѣ растворяется весьма небольшое количество соли. При 224° соль плавится безъ разложенія и образуетъ прозрачную жидкость, застывающую потомъ въ бѣлую, кристаллическую массу. — При накаливаніи на углѣ соль разлагается, при чемъ выдѣляются желтые пары и остается сѣтковидный металлическій налетъ, который при дальнѣйшемъ нагрѣваніи всплывается въ зерно металлическаго серебра.

Рис. 76. Кристаллъ азотносеребряной соли.

Соляная кислота или растворъ хлористаго натрія осаждаютъ изъ сильно разбавленнаго раствора соли (1 : 50,000) аморфное, бѣлое, творожистое хлористое серебро, на свѣтѣ скоро принимающее сѣрый или фіолетовый цвѣтъ, растворимое легко въ амміакѣ, ціанистомъ каліи и сѣрноватистонатріевой соли, не растворимое въ азотной кислотѣ.—Азотносеребряная соль содержитъ 63,5% серебра и 36,5% азотной кислоты.

Если къ водному раствору азотносеребряной соли осторожно прибавить немного амміака, то образуется сперва бурый осадокъ изъ окиси серебра Ag_2O, который при дальнѣйшемъ прибавленіи амміака снова растворяется.

b) Сплавленная азотносеребряная соль. Послѣдняя представляется въ видѣ цилиндрическихъ, бѣлыхъ или свѣтлосѣрыхъ палочекъ, толщиною въ 0,5 cm., которыя на поверхности не совсѣмъ гладки, а на изломѣ показываютъ радіальное или лучисто-кристаллическое строеніе, съ яснымъ, но не полымъ центромъ. — Въ остальномъ адскій камень совершенно одинаковъ съ кристаллическою солью. Отъ органическихъ веществъ, особенно при дѣйствіи свѣта сплавленная соль принимаетъ на поверхности сѣрый цвѣтъ. Пропитанныя растворомъ

Рис. 77. Куски палочки ляписа.

азотносеребряной соли органическія вещества принимаютъ, вслѣдствіе возстановленія окиси серебра, сѣро-фіолетовый, бурый или черный цвѣтъ. Сѣрый адскій камень врачами часто предпочитается бѣлому, такъ какъ онъ будто тверже послѣдняго и вслѣдствіе того болѣе удобенъ для прижиганія.

Испытаніе. Физическія свойства кристаллизованной и сплавленной азотносеребряной соли достаточно охарактеризованы фармакопеею. Свойственны чистому сплавленному препарату безцвѣтность, лучисто-кристаллическое строеніе и блестящая поверхность палочекъ (препаратъ, содержащій селитру, хлористое серебро или хлористый свинецъ, отличаются другими свойствами).

1) Водный растворъ долженъ имѣть нейтральную реакцію, т. е. соль не должна содержать свободной азотной кислоты. Послѣднее требованіе очень важно, такъ какъ изъ азотносеребряной соли приготовляютъ нормальные растворы для титрирныхъ анализовъ и при этомъ присутствіе свободной азотной кислоты было бы очень неудобнымъ. Сплавленная соль имѣетъ обыкновенно нейтральную, кристаллизованная часто отличается кислою реакціею.

2) Образованный соляною кислотою въ водномъ растворѣ бѣлый осадокъ долженъ давать съ достаточнымъ количествомъ амміака прозрачный и безцвѣтный растворъ. Появляющаяся при этомъ муть можетъ имѣть причиною висмутъ или свинецъ, синій цвѣтъ указывалъ бы на мѣдь.

3) Растворяютъ 0,4 g. въ 4 g. воды, прибавляютъ 10 g. разведенной сѣрной кислоты и нагрѣваютъ до кипѣнія. При температурѣ кипѣнія въ жидкости не должно появляться мути, которая имѣла бы причиною сѣрносвинцовую соль, но это испытаніе слѣдуетъ принимать только какъ предварительное и не слѣдуетъ на основаніи одной только этой реакціи объявлять препаратъ содержащимъ свинецъ! Сѣрносеребряная соль, которая образуется при данныхъ условіяхъ, при обыкновенной температурѣ трудно растворяется и легко можетъ быть принята за сѣрносвинцовую соль. Изъ этого вытекаетъ необходимость, наблюдать за реакціею при температурѣ кипѣнія.

4) Къ раствору 1 g. соли въ 20 ccm. воды прибавляютъ соляной кислоты, для осажденія хлористаго серебра, жидкость сильно взбалты-

ваютъ, процѣживаютъ сквозь взвѣшанный фильтръ и выпариваютъ до суха, при чемъ не должно получиться остатка изъ другихъ солей, какъ калія, натрія, мѣди, свинца и проч., которыя не осаждаются соляною кислотою. По словамъ фармакопеи не должно оставаться никакого остатка; на практикѣ придется принять во вниманіе, что въ растворѣ могутъ перейти растворимыя части изъ стекла, пропускной бумаги и проч. Вслѣдствіе этого всегда получится небольшой остатокъ, въ видѣ налета, послѣдній только не долженъ образовать вѣсомаго количества.— Промытое и высушенное при 100° хлористое серебро на фильтрѣ должно вѣсить не менѣе 0,84 g.

$$170 : 143{,}5 = 1 : x \qquad x = 0{,}84.$$

$$\underset{170}{AgNO_3} + HCl = \underset{143{,}5.}{AgCl} + HNO_3$$

Соляная кислота прибавляется осторожно, въ необходимомъ количествѣ, такъ какъ слѣды хлористаго серебра въ ней растворяются.

Сохраненіе. Чистая азотносеребряная соль не темнѣетъ отъ дѣйствія свѣта. Но органическія вещества, какъ напр. пыль, возстановляютъ азотносеребряную соль, что выражается въ потемнѣніи препарата. Послѣднее обстоятельство особенно ясно замѣчается при сплавленномъ препаратѣ. Такое разложеніе совершается съ значительно бо́льшею скоростью при одновременномъ дѣйствіи свѣта и органическихъ веществъ. А такъ какъ не имѣется возможности, безусловно предохранять препаратъ отъ соприкосновенія съ органическими веществами (пыли), то предпочитается сохраненіе его въ банкахъ изъ темнаго стекла, хорошо закупоренныхъ.

Въ виду его физіологическаго дѣйствія азотносеребряная соль сохраняется съ предосторожностью (списокъ Б.).

Дѣйствіе и примѣненіе. Азотносеребряная соль образуетъ съ бѣлковыми веществами альбуминаты и дѣйствуетъ, вслѣдствіе этого, въ чистомъ видѣ и въ крѣпкомъ растворѣ, какъ прижигающее. Но дѣйствіе ея не простирается дальше тѣхъ клѣтъ, которыя находятся въ непосредственномъ соприкосновеніи съ препаратомъ. Въ разведенномъ растворѣ она дѣйствуетъ какъ вяжущее, задерживающее отдѣленія и какъ противовоспалительное. Она употребляется наружно in substantia, или въ крѣпкомъ растворѣ, какъ прижагающее, для уничтоженія дикаго мяса (здѣсь также и въ видѣ мазей). Въ сильно разведенномъ растворѣ при обжогахъ и различныхъ воспалительныхъ явленіяхъ слизистой ткани.

Внутрь оно дается въ растворахъ или пилюляхъ при болѣзняхъ желудка или кишекъ и различныхъ нервныхъ страданіяхъ (падучая болѣзнь). Послѣдствіемъ продолжительнаго внутренняго употребленія азотносеребряной соли является вызванное посредствомъ отложенія серебра и болѣе не исчезающее окрашиваніе въ сѣрый или синій цвѣтъ кожи, десенъ и нёба, явленіе, которое носитъ названіе Argyria.

Высшій однократный пріемъ: $^1/_2$ грана = 0,03 g.
Высшій суточный пріемъ: 3 грана = 0,187 g.

Если азотносеребряная соль прописана въ пилюляхъ, то употребляютъ какъ составляющее Bolus; не слѣдуетъ прописывать азотносеребряную соль съ хлористыми соединеніями, соляною кислотою, дубильною кислотою и щелочами. Противоядіемъ при поглощеніи болѣе значительнаго количества соли служитъ поваренная соль.

Микстуры, содержащія азотносеребряную соль, отпускаются въ стклянкахъ изъ желтаго или синяго стекла.

Твердыя палочки адскаго камня. Такъ какъ чистый препаратъ очень хрупокъ, то пользуются для прижиганій въ полостяхъ, напр. въ зѣвѣ, менѣе ломкими палочками. Послѣднія получаются сплавленіемъ 95 ч. азотносеребряной соли съ 5 ч. хлористаго серебра или 3—4 ч. хлористаго свинца. Такія палочки отличаются отъ чистаго лаписа отсутствіемъ блеска, сверхъ того онѣ не совсѣмъ бѣлы и не имѣютъ кристаллической конструкціи, а имѣютъ зернистый изломъ; но за то онѣ очень твердыя, не ломки и ихъ легко можно точить ножемъ.

93. Argentum nitricum mitigatum.

Argentum nitricum cum Kalio nitrico. Lapis infernalis bis mitigatus. Азотносеребряная соль съ двойнымъ количествомъ азотнокаліевой соли. Salpeterhaltiges Silbernitrat. Pierre infernale dilué. Azotate d'argent nitraté. Diluted nitrate of silver.

Rp. Argenti nitrici fusi partem unam 1
Kalii nitrici depurati partes duas 2

Обѣ соли медленно сплавляются въ фарфоровой чашкѣ и полуостывшая смѣсь вливается въ ляписную форму.

Препаратъ, введенный въ медицину Desmares'емъ, образуетъ твердыя, не хрупкія, около 5 mm. толстыя, гладкія, бѣлыя или свѣтло-сѣрыя палочки, фарфоровиднаго (не кристаллическаго) излома, легко растворимыя въ водѣ; въ крѣпкомъ спиртѣ растворяется азотносеребряная соль, а азотнокаліевая соль остается нерастворенною. Азотносеребряная соль съ двойнымъ количествомъ азотнокаліевой соли содержитъ 21,1% металлическаго серебра.

Приготовленіе препарата не представляетъ никакихъ затрудненій. Въ фарфоровой чашкѣ смѣшиваютъ 1 ч. сплавленной азотносеребряной соли и 2 ч. хорошо просушенной каліевой селитры, свободной отъ хлора и растираютъ въ порошокъ, который сплавляется такъ, какъ указано на стр. 420 и выливается въ ляписную форму. Если селитра содержитъ немного хлористаго калія, то образуется соотвѣтственное количество хлористаго серебра, при чемъ палочки дѣлаются еще тверже, но легко принимаютъ сѣрый цвѣтъ.

Испытаніе. Испытаніе простирается на опредѣленіе предписаннаго количества азотносеребряной соли. Если растворъ 1 g. препарата въ 10 ccm. воды смѣшиваютъ съ 20 ccm. $^1/_{10}$-нормальнаго раствора хлористаго натрія и съ 10 каплями раствора хромовокаліевой соли, то не получается выдѣленія красной хромовокаліевой соли, что служитъ доказательствомъ тому, что все серебро выдѣлилось въ видѣ хлористаго серебра и хлористый натрій по всей вѣроятности находится въ избыткѣ. Этотъ избытокъ опредѣляется прибавленіемъ $^1/_{10}$-нормальнаго раствора азотносеребряной соли до появленія краснаго окрашиванія жидкости, для чего должно израсходоваться не болѣе 0,6—1 ccm. нормальнаго раствора.

Такъ какъ изъ обоихъ нормальныхъ растворовъ соотвѣтствуютъ другъ другу равные объемы, то требуется только отчисленіе количества прибавленнаго $^1/_{10}$-нормальнаго раствора серебра отъ израсходованныхъ 20 ccm. $^1/_{10}$-нормальнаго раствора хлористаго натрія. Такимъ образомъ требуется по фармакопеѣ для осажденія всего серебра 19 до 19,4 ccm. $^1/_{10}$-нормальнаго раствора хлористаго натрія, а такъ какъ 1 ccm. послѣдняго (содержащій 0,00585 g. Na Cl) указываетъ на 0,017 g. $AgNO_3$, то израсходованнымъ количествамъ

$$19 \times 0{,}017 \text{ g.} = 0{,}323 \text{ g. } AgNO_3$$
$$19{,}4 \times 0{,}017 \text{ g.} = 0{,}3298 \text{ g. } Ag.NO_3$$

т. е. фармакопея допускаетъ колебаніе количества азотносеребряной соли въ препаратѣ между 32,3 и 32,98%.

Препаратъ, содержащій ровно 33,33% $AgNO_3$ потребовалъ бы при данныхъ условіяхъ 19,6 ccm. $^1/_{10}$-нормальнаго раствора, т. е. для вызыванія краснаго окрашиванія слѣдовало бы прибавить 0,4 ccm. $^1/_{10}$-нормальнаго раствора азотносеребряной соли.

Водный растворъ соли, отъ прибавленія амміака не долженъ образовать ни бѣлой мути (отъ свинца или висмута), ни голубаго окрашиванія (отъ мѣди) см. испытаніе у Argentum nitricum стр. 422.

Препаратъ почти не гигроскопиченъ; но если для приготовленія была взята каліевая селитра, содержащая натріевую соль, то онъ значительно легче сырѣетъ. Если селитра содержала хлористый калій, то водный растворъ будетъ мутенъ и при испытаніи получится слишкомъ низкая цифра содержанія азотносеребряной соли.

Сохраненіе производится такъ же, какъ описано при Argentum nitricum, съ предосторожностью (списокъ Б.), въ хорошо закупоренной банкѣ изъ темнаго стекла.

Дѣйствіе и примѣненіе. Занимающій насъ препаратъ можно принимать какъ разведенную азотносеребряную соль. Она также дѣйствуетъ какъ прижигающее, но значительно слабѣе чистой азотносеребряной соли. Употребляется почти исключительно наружно, преимущественно при глазныхъ болѣзняхъ. По желанію врача препаратъ можно приготовлять съ различнымъ содержаніемъ селитры.

Высшій однократный пріемъ: $1^1/_2$ грана = 0,09 g.
Высшій суточный пріемъ: 9 гранъ = 0,562 g.

---

*94. Atropinum salicylicum.

Салицилокислый атропинъ. Салицилоатропиновая соль. Salicylsaures Atropin. Atropinsalicylat. Salicylate d'atropine. Salicylate of atropia.

Приготовленіе. При осторожномъ нагрѣваніи растворяютъ 2,3 g. чистаго атропина въ спиртѣ и прибавляютъ мало-по-малу 1,08 g. салициловой кислоты до полной нейтрализаціи. Жидкость выпаривается въ водяной банѣ до образованія студенистой массы, принимающей желтоватый цвѣтъ. Послѣдняя окончательно освобождается отъ воды нагрѣваніемъ или въ песчаной банѣ или въ сушильномъ шкафу при 110°.

Салицилоатропиновую соль можно такъ же приготовлять смѣшиваніемъ 1,62 g. атропина съ 0,78 g. салициловой кислоты.

Свойства. Салицилоатропиновая соль, $C_{17}H_{23}NO_3.C_7H_6O_3$ имѣетъ видъ аморфнаго, бѣловатаго порошка; она растворяется въ 20 ч. воды и легко — въ спиртѣ, образуя растворы нейтральной реакціи. Водный растворъ соли отъ прибавленія ѣдкаго натра мутнѣетъ, но отъ избытка щелочи и отъ большаго количества воды мутность исчезаетъ. Амміакъ не производитъ мути.

1) Около 0,1 g. соли нагрѣваютъ съ нѣсколькими каплями крѣпкой сѣрной кислоты, такъ, чтобы растворъ побурѣлъ. По охлажденіи прибавляютъ 20 капель воды и слегка нагрѣваютъ, причемъ ощущается пріятный запахъ Spiraea Ulmariae (реакція на атропинъ).

2) Водный растворъ соли, отъ прибавленія капли хлорнаго желѣза, окрашивается въ фіолетовый цвѣтъ (реакція на салициловую кислоту).

Испытаніе. 1) При сожиганіи 0,03 g. соли на платиновой пластинкѣ не должно получаться остатка.

2) Въ растворѣ 0,02 g. соли въ 20 ccm. воды, къ которому капля соляной кислоты, отъ прибавленія раствора хлористаго барія не должно образовываться мути. (Отъ присутствія сѣрной кислоты).

Сохраненіе. Салицилоатропиновая соль сохраняется въ хорошо закупоренной банкѣ подъ замкомъ (списокъ А.).

Примѣненіе. Соединеніе атропина съ салициловою кислотою дѣйствуетъ и примѣняется, какъ описываемая ниже сѣрноатропиновая соль. Но примѣненіе первой ограничивается пока только глазной практикой. Водный растворъ салицилоатропиновой соли, будто, лучше сохраняется, чѣмъ растворъ сѣрнокислаго атропина.

Высшій однократный пріемъ : $^1/_{60}$ грана = 0,001 g.
Высшій суточный пріемъ : $^1/_{20}$ грана = 0,003 g.

---

95. Atropinum sulfuricum.

Sulfas Atropini s. Atropinae. Сѣрноатропиновая соль. Сѣрнокислый атропинъ. Atropinsulfat. Schwefelsaures Atropin. Sulfate d'atropine. Sulphate of atropia.

Исторія. Атропинъ открыли въ 1831 г. Mein и независимо отъ послѣдняго 2 года спустя Geiger и Hesse въ белладоннѣ (Atropa Belladonna L.). Оба послѣднихъ изслѣдователя выдѣлили въ томъ же году изъ сѣмянъ дурмана (Datura Stramonium L.) алкалоидъ, которому они дали названіе датурина, но v. Planta опредѣлилъ его идентичность съ атропиномъ. Ladenburg и Schmidt нашли, что полученныя изъ белладонны и дурмана основанія состоятъ изъ смѣси атропина съ гіосціаминомъ. Liebig опредѣлилъ впервые химическій составъ атропина и далъ ему формулу $C_{17}H_{23}NO_3$. Kraut и Lossen показали, что при нагрѣваніи съ баритовою водою или соляною кислотою атропинъ расщепляется на тропинъ и тропиновую кислоту. Изъ этихъ продуктовъ расщепленія Ladenburg снова составилъ атропинъ. Ladenburg былъ также первымъ, который превратилъ гіосціаминъ, дающій тѣ же продукты расщепленія, какъ и атропинъ, въ атропинъ изъ продуктовъ расщепленія перваго. Работы Ladenburg'a такъ же выяснили строеніе тропина. W. Will и E. Schmidt опубликовали въ 1888 г. свои наблюденія, что гіосціаминъ непосредственно переводится въ тропинъ при сплавленіи или настаиваніи въ спиртощелочномъ растворѣ; послѣднее обстоятельство, впрочемъ, уже давно было извѣстно нѣкоторымъ фабрикантамъ, примѣняющимъ реакцію въ своемъ производствѣ.

Свойства атропина, дѣлающія его важнымъ препаратомъ въ офтальмологіи, были опредѣлены изслѣдованіями v. Graefe, Donders, Bezold'a и др.

Мѣстонахожденіе. Раньше предполагали, что атропинъ образуетъ главную часть смѣси алкалоидовъ, находящихся въ различныхъ частяхъ растеній Atropa Belladonna, Datura Stramonium. Изслѣдованія послѣдняго времени, однакожъ, доказали ошибочность подобнаго предположенія и показали, что названныя растенія содержатъ преимущественно гіосціаминъ, который при процессѣ полученія алкалоида, подъ дѣйствіемъ употребляемыхъ при этомъ реактивовъ и теплоты, частью переходитъ въ атропинъ. Атропинъ (т. е. гіосціаминъ) получается изъ различныхъ частей Atropa Belladonna, Datura Stramonium, Hyosciamus niger, Scopolia japonica, Duboisia myoporoides. На фабри-

Гіосціаминъ плавится и образуетъ густую, прозрачную жидкость, которая при охлажденіи снова застываетъ въ кристаллическую массу. Эта масса растворяется въ небольшомъ количествѣ спирта, послѣдній выпаривается и остатокъ обливается эѳиромъ. Трудно растворимый въ эѳирѣ алкалоидъ представляетъ собою атропинъ.

2) Въ 100 ч. спирта растворяютъ 10 ч. гіосціамина, къ раствору прибавляютъ 1 ч. раствора ѣдкаго натра и оставляютъ при обыкновенной температурѣ. Приблизительно черезъ 2 часа, способность поляризаціи раствора доходитъ до 0, т. е. гіосціаминъ вполнѣ превращается въ атропинъ. Послѣдній отдѣляется выпариваніемъ спирта при возможно низкой температурѣ и промываніемъ остатка водою.

Интересныя отношенія между коканиномъ и атропиномъ были установлены въ послѣднее время A. Einhorn'омъ (Ber. d. d. chem. Ges. XXIII. 1338). Получаемый изъ экгонина, основнаго продукта расщепленія кокаина, посредствомъ отщепленія воды, ангидроэкгонинъ даетъ при нагрѣваніи до 280° C. тропидинъ, при выдѣленіи углекислоты:

$$\underset{\text{ангидроэкгонинъ}}{C_5H_7(CH=CH\,COOH)NCH_3} = \underset{\text{тропидинъ.}}{C_5H_7(CH=CH_2)NCH_3} + CO_2$$

Тропидинъ получается также при отщепленіи воды изъ тропина, при нагрѣваніи послѣдняго съ крѣпкими соляною и уксусною кислотами до 180° и можетъ быть снова превращаемъ, какъ показалъ Ladenburg (Ber. d. d. chem. Ges. XXIII. 1780), въ тропинъ, прибавленіемъ бромистаго водорода и обработкою окисью серебра.

Этимъ была доказана возможность превращенія кокаина въ атропинъ.

Тропинъ въ физіологическомъ отношеніи менѣе дѣйствителенъ, но интенсивностью дѣйствія отличаются его эѳирообразныя соединенія съ троповою кислотою, т. е. атропинъ и гіосціаминъ. При этерификаціи тропина другими ароматическими кислотами получается цѣлый рядъ производныхъ тропина, называемыхъ тропеинами (Ladenburg). Въ физіологическомъ отношеніи тропеины аналогичны атропину. Разница въ дѣйствіи бываетъ преимущественно количественная.

Были приготовлены: параоксибензоилтропеинъ $C_{13}H_{19}NO_3$, ортоксибензоилтропеинъ (салицилотропеинъ) $C_{13}H_{19}NO_3$, бензоилтропеинъ $C_{13}H_{19}NO_2$, циннамилтропеинъ $C_{17}H_{21}NO_2$ и др.

Окситолуилтропеинъ или гоматропинъ $C_{16}H_{21}NO_3$, получаемый нагрѣваніемъ воднаго раствора миндально-кислаго тропина съ соляною кислотою, нашелъ себѣ извѣстное примѣненіе въ офтальмологіи.

Извѣстнымъ теоретическимъ интересомъ обладаютъ открытые A. Ladenburg'омъ и Ch. Hundt'омъ оптически дѣятельные атропины. Они получаются такимъ образомъ, что сперва приготовляютъ правую и лѣвую троповыя кислоты, изъ которыхъ посредствомъ этерификаціи съ тропиномъ получаются правый и лѣвый атропины. Двѣ оптически дѣятельныя троповыя кислоты получаются, если подвергаютъ дробной кристаллизаціи тропокислый хининъ, при чемъ послѣдній раздѣляется на соотвѣтствующія соли лѣво- и вправовращающихъ троповыхъ кислотъ.

Химическія отношенія атропина. Чистый атропинъ кристаллизуется въ тяжелыхъ, копьеобразныхъ иголкахъ; точка плавленія его =115,5°. Онъ безъ запаха, съ отвратительно горькимъ, острымъ вкусомъ. Растворяется въ 300 ч. холодной, 60 ч. горячей воды, очень легко въ спиртѣ, хлороформѣ, толуолѣ, амиловомъ спиртѣ, менѣе легко— въ эѳирѣ, трудно растворяется въ нефтяномъ эѳирѣ. При нагрѣваніи выше 140° C. онъ улетучивается, вспучиваясь и выдѣляя бѣлые пары съ характернымъ запахомъ. При осторожномъ нагрѣваніи онъ возгоняется, при кипяченіи его воднаго раствора незначительная часть улетучивается вмѣстѣ съ водяными парами. Растворъ атропина имѣетъ щелочную реакцію. Онъ оптически недѣятеленъ. Атропинъ представляетъ однокислотное основаніе, его соли трудно кристаллизуются и большею частію легко растворяются въ водѣ и спиртѣ. Обыкновенно употребляется въ терапіи сѣрнокислая соль $(C_{17}H_{23}NO_3)_2H_2SO_4$, затѣмъ салицилокислая (см. № 94) и иногда — но рѣдко — валеріанокислая соль $C_{17}H_{23}NO_3 . C_5H_{10}O_2 + {}^1/_2H_2O$. Послѣдняя образуетъ кристаллическія массы и плавится при 32° C.

ваютъ приблизительно до 30° С. и прибавляютъ, помѣшивая, мало-по-малу столько атропина (1 ч.), пока послѣ совершеннаго растворенія жидкость не будетъ имѣть нейтральную или едва щелочную реакцію. Жидкость выпариваютъ въ водяной банѣ или въ тепломъ мѣстѣ при 50° до $^1/_3$ объема и оставляютъ въ тепломъ мѣстѣ для испаренія, такъ какъ сѣрноатропиновая соль только медленно переходитъ изъ аморфнаго въ кристаллическое состояніе. Чтобы ее превратить въ кристаллическій порошокъ, хорошо просушенную сѣрноатропиновую соль растворяютъ въ 20 ч. безводнаго спирта и предоставляютъ растворъ при средней температурѣ добровольному испаренію. Или просушенную сѣрноатропиновую соль растворяютъ въ колбочкѣ въ 20 ч. безводнаго спирта при помощи нагрѣванія, не превышающаго, однакожъ, 50° С., или въ такомъ количествѣ спирта, чтобы получился концентрированный растворъ. Остывшій до 35° растворъ вливаютъ, осторожно помѣшивая, въ 4 объема эѳира, освобожденнаго совершенно отъ воды посредствомъ хлористаго кальція и находящагося въ стаканѣ, имѣющемъ форму бокала. Колбочку выполаскиваютъ небольшимъ количествомъ безводнаго спирта, который прибавляютъ къ жидкости въ бокалѣ, вливаютъ въ послѣдній еще количество эѳира, соотвѣтствующее объему находящейся уже въ бокалѣ жидкости, осторожно помѣшиваютъ и оставляютъ плотно закрытый сосудъ въ холодномъ мѣстѣ. На другой день ставятъ на колбу воронку, отверстіе которой слегка закрыто кусочкомъ пропускной бумаги, и выливаютъ въ воронку эѳиръ съ кристаллами атропина. Ту часть соли, которая осталась на стѣнкахъ бокала, оставляютъ и даютъ ей тамъ высохнуть. Оставшуюся послѣ стеченія эѳира кристаллическую массу промываютъ небольшимъ количествомъ эѳира и разсыпаютъ затѣмъ на плоскомъ стекляномъ сосудѣ. Послѣ испаренія эѳира сѣрноатропиновая соль остается въ видѣ совершенно бѣлой массы, состоящей изъ мельчайшихъ кристалловъ. Для удачнаго совершенія операціи необходимо, чтобы, какъ спиртъ, такъ и эѳиръ были возможно свободны отъ воды, а затѣмъ, для образованія кристалловъ — температура 12° С. Иначе получится соль, половина которой состоитъ изъ аморфной массы.

Теорія. Атропинъ имѣетъ формулу $C_{17}H_{23}NO_3$. Подъ дѣйствіемъ баритовой воды при 58° С. онъ распадается, принимая воду, на троповую кислоту $C_9H_{10}O_3$ и тропинъ $C_8H_{15}NO$.

$$\underset{\text{атропинъ}}{C_{17}H_{23}NO_3} + \underset{\text{вода}}{H_2O} = \underset{\text{троповая кислота}}{C_6H_5 . CH{<}\begin{matrix}CH_2OH\\COOH\end{matrix}} + \underset{\text{тропинъ.}}{C_8H_{15}NO.}$$

При обработкѣ тропокислаго тропина съ разведенною соляною кислотою при менѣе 100°, получается обратное образованіе атропина.

Тропинъ можно себѣ представить, какъ метилированный тетрагидропиридинъ, въ которомъ одинъ H-атомъ замѣщенъ оксиэтиловою группою:

$$C_5H_7(C_2H_4OH)NCH_3.$$

Формула строенія атропина поэтому является въ слѣдующемъ видѣ:

$$C_6H_5CH{<}\begin{matrix}CH_2OH\\CO\end{matrix} . C_2H_4O . C_5H_7N . CH_3.$$

Новѣйшія изслѣдованія получаемыхъ изъ Atropa Belladonna, Datura Stramonium, Hyosciamus niger, Duboisia myoporoides смѣсей алкалоидовъ, которыя въ такомъ видѣ до самаго послѣдняго времени поступали въ продажу, доказываютъ, что въ указанной смѣси находятся 3 различныхъ алкалоида, вызывающіе расширеніе зрачка и имѣющіе всѣ одну общую формулу $C_{17}H_{23}NO_3$: атропинъ, гіосціаминъ, гіосцинъ. Всѣ они даютъ при нагрѣваніи съ соляною кислотою два продукта, одинъ со свойствами кислоты, а другой — основанія, при чемъ изъ гіосціамина и атропина получаются троповая кислота и тропинъ, а изъ гіосцина, какъ продукты расщепленія — троповая кислота и псевдотропинъ.

Это свойство гіосціамина давало впервые возможность превращенія его въ атропинъ, при чемъ требуется сперва его расщепленіе и соединеніе продуктовъ расщепленія въ атропинъ.

Болѣе простой способъ превращенія гіосціамина въ атропинъ былъ найденъ въ способности перваго превращаться въ послѣдній при нагрѣваніи въ извѣстныхъ растворахъ, или при сплавленіи его, или при настаиваніи въ спиртощелочномъ растворѣ.

При этомъ поступаютъ слѣдующимъ образомъ:

1) Небольшое количество чистаго гіосціамина нагрѣваютъ въ толстостѣнной колбочкѣ въ банѣ изъ поваренной соли до 109 — 110° С. въ продолженіе 5 часовъ.

Гіосціаминъ плавится и образуетъ густую, прозрачную жидкость, которая при охлажденіи снова застываетъ въ кристаллическую массу. Эта масса растворяется въ небольшомъ количествѣ спирта, послѣдній выпаривается и остатокъ обливается эѳиромъ. Трудно растворимый въ эѳирѣ алкалоидъ представляетъ собою атропинъ.

2) Въ 100 ч. спирта растворяютъ 10 ч. гіосціамина, къ раствору прибавляютъ 1 ч. раствора ѣдкаго натра и оставляютъ при обыкновенной температурѣ. Приблизительно черезъ 2 часа, способность поляризаціи раствора доходитъ до 0, т. е. гіосціаминъ вполнѣ превращается въ атропинъ. Послѣдній отдѣляется выпариваніемъ спирта при возможно низкой температурѣ и промываніемъ остатка водою.

Интересныя отношенія между кокаиномъ и атропиномъ были установлены въ послѣднее время A. Einhorn'омъ (Ber. d. d. chem. Ges. XXIII. 1338). Получаемый изъ экгонина, основнаго продукта расщепленія кокаина, посредствомъ отщепленія воды, ангидроэкгонинъ даетъ при нагрѣваніи до 280° С. тропидинъ, при выдѣленіи углекислоты:

$$\underset{\text{ангидроэкгонинъ}}{C_8H_7(CH = CH\,COOH)NCH_3} = \underset{\text{тропидинъ.}}{C_8H_7(CH = CH_2)NCH_3} + CO_2$$

Тропидинъ получается также при отщепленіи воды изъ тропина, при нагрѣваніи послѣдняго съ крѣпкими соляною и уксусною кислотами до 180° и можетъ быть снова превращаемъ, какъ показалъ Ladenburg (Ber. d. d. chem. Ges. XXIII. 1780), въ тропинъ, прибавленіемъ бромистаго водорода и обработкою окисью серебра.

Этимъ была доказана возможность превращенія кокаина въ атропинъ.

Тропинъ въ физіологическомъ отношеніи менѣе дѣйствителенъ, но интенсивностью дѣйствія отличаются его эѳирообразныя соединенія съ троповою кислотою, т. е. атропинъ и гіосціаминъ. При этерификаціи тропина другими ароматическими кислотами получается цѣлый рядъ производныхъ тропина, называемыхъ тропеинами (Ladenburg). Въ физіологическомъ отношеніи тропеины аналогичны атропину. Разница въ дѣйствіи бываетъ преимущественно количественная.

Были приготовлены: параоксибензоилтропеинъ $C_{13}H_{19}NO_3$, ортооксибензоилтропеинъ (салицилотропеинъ) $C_{13}H_{19}NO_3$, бензоилтропеинъ $C_{13}H_{19}NO_2$, циннамилтропеинъ $C_{17}H_{21}NO_2$ и др.

Окситолуилтропеинъ или гоматропинъ $C_{16}H_{21}NO_3$, получаемый нагрѣваніемъ воднаго раствора миндально-кислаго тропина съ соляною кислотою, нашелъ себѣ извѣстное примѣненіе въ офталмологіи.

Извѣстнымъ теоретическимъ интересомъ обладаютъ открытые A. Ladenburg'омъ и Ch. Hundt'омъ оптически дѣятельные атропины. Они получаются такимъ образомъ, что сперва приготовляютъ правую и лѣвую троповыя кислоты, изъ которыхъ посредствомъ этерификаціи съ тропиномъ получаются правый и лѣвый атропины. Двѣ оптически дѣятельныя троповыя кислоты получаются, если подвергаютъ дробной кристаллизаціи тропокислый хининъ, при чемъ послѣдній раздѣляется на соотвѣтствующія соли влѣво- и вправовращающихъ троповыхъ кислотъ.

Химическія отношенія атропина. Чистый атропинъ кристаллизуется въ тяжелыхъ, копьеобразныхъ иголкахъ; точка плавленія его =115,5°. Онъ безъ запаха, съ отвратительно горькимъ, острымъ вкусомъ. Растворяется въ 300 ч. холодной, 60 ч. горячей воды, очень легко въ спиртѣ, хлороформѣ, толуолѣ, амиловомъ спиртѣ, менѣе легко— въ эѳирѣ, трудно растворяется въ нефтяномъ эѳирѣ. При нагрѣваніи выше 140° С. онъ улетучивается, вспучиваясь и выдѣляя бѣлые пары съ характернымъ запахомъ. При осторожномъ нагрѣваніи онъ возгоняется, при кипяченіи его воднаго раствора незначительная часть улетучивается вмѣстѣ съ водяными парами. Растворъ атропина имѣетъ щелочную реакцію. Онъ оптически недѣятеленъ. Атропинъ представляетъ однокислотное основаніе, его соли трудно кристаллизуются и большею частію легко растворяются въ водѣ и спиртѣ. Обыкновенно употребляется въ терапіи сѣрнокислая соль $(C_{17}H_{23}NO_3)_2H_2SO_4$, затѣмъ салицилокислая (см. № 94) и иногда — но рѣдко — валеріанокислая соль $C_{17}H_{23}NO_3 . C_5H_{10}O_2 + {}^1/_2H_2O$. Послѣдняя образуетъ кристаллическія массы и плавится при 32° С.

Растворы солей атропина даютъ бѣлый осадокъ съ таннином̈ъ, іодной ртутью съ іодистымъ каліемъ, хлорной ртутью, желтоватый—съ хлористою платиною, желтый—съ фосфорномолибденовою кислотою. Растворъ іодистаго калія съ іодомъ даетъ, смотря по крѣпости раствора, желтоватый или красновато-бурый осадокъ, застывающій черезъ нѣкоторое время въ кристаллическую массу. Подъ микроскопомъ тогда видно при увеличеніи въ 80—100 бурокрасныя иголки и между ними желтовато-бурыя пластинки. Въ не очень слабыхъ растворахъ пикриновая кислота производитъ помутнѣніе молочнаго вида, превращающееся въ кристаллическую форму. Кристаллы являются подъ микроскопомъ въ видѣ очень тонкихъ блестящихъ пластинокъ различной величины.

Характерной для атропина является его солянокислая двойная соль съ золотомъ $C_{17}H_{23}NO_3 . HCl . AuCl_3$. Послѣдняя получается въ видѣ маслообразнаго осадка, который со временемъ превращается въ кристаллическое состояніе. Соль имѣетъ матовый видъ и плавится при 135—137°. Но она плавится также въ кипящей водѣ.

Атропинъ даетъ бѣлый осадокъ, только въ концентрированныхъ растворахъ своихъ солей, подъ дѣйствіемъ ѣдкихъ щелочей и углекислыхъ солей щелочныхъ металловъ; осадокъ растворяется въ избыткѣ осадителя. Ѣдкій амміакъ трудно производитъ осадокъ въ крѣпкомъ растворѣ соли (1 : 20), углеамміачная и двууглещелочная соли не производятъ осадка. Осадокъ, произведенный ѣдкими щелочами, имѣетъ молочнообразный видъ, но подъ микроскопомъ видно, что выдѣлившійся алкалоидъ состоитъ изъ прозрачныхъ, безцвѣтныхъ шариковъ различной величины, соединенныхъ вмѣстѣ въ большія или меньшія группы. Атропинъ растворяется въ крѣпкой сѣрной кислотѣ медленно и даетъ безцвѣтный растворъ, который по прибавленіи нѣсколькихъ капель азотной кислоты не измѣняется. При взбалтываніи 0,05—0,06 g. атропина съ 3—4 ccm. 12—15%-раствора ѣдкаго кали образуется бѣлая, мутная жидкость, въ которой при осторожномъ нагрѣваніи частицы атропина плавятся въ прозрачныя, маслообразныя капельки, собирающіяся на поверхности жидкости, но при охлажденіи, не измѣняя формы, дѣлаются непрозрачными и бѣлыми и опускаются на дно. Наконецъ, слабый растворъ атропина не даетъ ни мути ни осадка съ растворомъ двухромокаліевой соли въ продолженіе первыхъ 5 минутъ.

При обработкѣ съ азотною кислотою атропинъ даетъ апоатропинъ $C_{17}H_{21}NO_2$.

При нагрѣваніи съ баритовою водою или крѣпкою соляною кислотою онъ распадается на тропинъ и троповую кислоту $C_9H_{10}O_3$. Отъ послѣдней отщепляется вода и она переходитъ въ атроповую кислоту и изоатроповую кислоту $C_9H_8O_2$. При настаиваніи атропина на холодѣ съ дымящеюся соляною кислотою или при нагрѣваніи до 58° С. съ баритовою водою образовались тропинъ и троповая кислота и только незначительное количество атроповой кислоты.

Около 0,1 g. атропина сплавляютъ въ трубочкѣ до появленія бѣлыхъ паровъ, затѣмъ прибавляютъ около 1,5 g. крѣпкой сѣрной кислоты, нагрѣваютъ до образованія бурой жидкости, къ которой осторожно приливаютъ около 2 g. воды, при чемъ жидкость пѣнится и издаетъ пріятный, характерный, какъ бы медовый запахъ (Guiclmo).

Если къ горячей смѣси прибавляютъ зернышко окисляющаго вещества, напр., двухромовокаліевой или молибденовоамміачной солей, то получается запахъ, напоминающій горькоминдальное масло или Spiraea Ulmaria (Pfeiffer и Herbst).

Если въ фарфоровой чашечкѣ наливаютъ на атропинъ нѣсколько капель раствора хромокаліевой соли, то образуются при поворачиваніи чашки синезеленыя полосы. По прибавленіи больше раствора хромокаліевой соли получается свѣтло-зеленая жидкость (D. Vitali).

Около 0,01 g. атропина или его соли и 5 капель дымящейся азотной кислоты высушиваютъ въ фарфоровой чашкѣ на паровомъ аппаратѣ, при чемъ получается желтоватый остатокъ, къ которому по охлажденіи прибавляютъ каплю безводнаго, спиртнаго раствора ѣдкаго кали, при чемъ происходитъ фіолетовое окрашиваніе, переходящее скоро въ красное.

При помощи этой реакціи D. Vitali хочетъ доказать еще 0,000,001 g. сѣрноатропиновой соли. Слѣдуетъ замѣтить, что стрихнинъ и вератринъ (E. Beckmann, Arch. Pharm. 1886. 482) при данныхъ условіяхъ также даютъ красивое красное окрашиваніе.

Если атропинъ подвергаютъ перегонкѣ съ смѣсью двухромокаліевой соли и сѣрной кислоты, то улетучивается бензойная кислота.

Самою важною реакціею для распознаванія атропина является его способность расширять зрачекъ. При произведеніи опыта впускаютъ каплю раствора въ одинъ глазъ и сравниваютъ расширеніе зрачка относительно зрачка другаго глаза. Кролики не годятся для подобныхъ опытовъ.

Гіосціаминъ и **гіосцинъ**. Оба изомерныхъ атропину соединенія отличаются отъ послѣдняго слѣдующими свойствами.

Гіосціаминъ имѣетъ точку плавленія при 108,5° С. (атропинъ при 115,5°), гіосцинъ имѣетъ сиропообразный видъ.

Гіосціаминъ вращаетъ плоскость поляризаціи влѣво. Для раствора въ безводномъ спиртѣ является $[\alpha]_D = -20{,}97$ (атропинъ оптически недѣятеленъ). Золотогіосціаминовая соль образуетъ маслообразный осадокъ, скоро застывающій; послѣдній не плавится въ кипящей водѣ и выкристаллизовывается изъ горячей воды въ блестящихъ, золотистыхъ пластинкахъ, съ точкою плавленія 100° С. (золото-атропиновая соль неблестяща, плавится въ кипящей водѣ, точка плавленія = 135 — 137°).

Золото-гіосциновая соль образуетъ широкія, желтыя призмы, которыя плавятся при 196—198°. Она въ водѣ труднѣе растворяется, чѣмъ золото-гіосціаминовая соль.

Пикрино-гіосціаминовая соль, образующаяся въ не очень слабыхъ растворахъ гіосціаминовыхъ солей съ растворомъ пикриновой кислоты, въ видѣ кристаллическаго осадка, является черезъ нѣкоторое время подъ микроскопомъ при увеличеніи въ 80 разъ въ видѣ ректангулярныхъ пластинокъ (пикрино-атропиновая соль образуетъ очень тонкіе, блестящіе листочки).

Свойства сѣрноатропиновой соли. Сѣрноатропиновая соль представляетъ собою бѣлый порошокъ, состоящій изъ мельчайшихъ иголокъ; обыкновенно она поступаетъ въ продажу въ видѣ бѣлыхъ кристаллическихъ массъ, не измѣняющихся на воздухѣ. Она растворяется въ 1 ч. воды, 3 ч. 90%-спирта, 30 ч. безводнаго спирта, образуя прозрачные, безцвѣтные растворы нейтральной реакціи. Въ хлороформѣ, эѳирѣ, сѣроуглеродѣ, бензолѣ она не растворяется. Растворы имѣютъ очень горькій, раздражающій вкусъ. 10%-растворъ въ перегнанной водѣ не разлагается въ закрытой стклянкѣ, при сохраненіи его отъ дѣйствія свѣта. При 183° соль плавится. Сѣрногіосціаминовая соль плавится при 206° С. При нагрѣваніи сѣрноатропиновая соль сперва плавится,

потомъ обугливается и, наконецъ, сгараетъ безъ остатка. Въ его водномъ растворѣ (1 : 60) ѣдкій амміакъ или углеамміачная соль не производятъ мути, но отъ прибавленія ѣдкаго кали происходитъ муть. Съ крѣпкой сѣрной кислотою соль даетъ безцвѣтный растворъ. Растворъ окрашивается только черезъ нѣкоторое время. Капля воднаго раствора, высушенная на предметномъ стеклышкѣ въ тепломъ мѣстѣ, показываетъ черезъ нѣсколько часовъ подъ микроскопомъ при увеличеніи въ 60—80 разъ пучки радіально расположенныхъ призматическихъ иголокъ. Сѣрноатропиновая соль содержитъ 85,5% атропина и 14,5% сѣрной кислоты.

Имѣющаяся въ продажѣ сѣрноатропиновая соль представляла еще нѣсколько лѣтъ тому назадъ смѣсь сѣрнокислыхъ солей атропина, гіосціамина и другихъ алкалоидовъ, частью находящихся въ служащемъ для полученія атропина растеніи въ готовомъ видѣ, частью образующихся разложеніемъ во время процесса фабрикаціи. Теперь же, послѣ полнаго выясненія отношеній гіосціамина къ атропину и свойствъ перваго, полученіе совершенно чистой, свободной отъ гіосціамина, сѣрноатропиновой соли не можетъ встрѣчать затрудненія.

Испытаніе. Фармакопея требуетъ:

1) Полную летучесть. Небольшое количество соли, около 0,02 g., помѣщаютъ на платиновую пластинку и нагрѣваютъ надъ спиртовымъ или бунзенскимъ пламенемъ. Соль плавится, пѣнится, бурѣетъ и даетъ наконецъ уголь, совершенно сгарающій въ скоромъ времени. На пластинкѣ не должно оставаться даже слѣдовъ остатка, который указывалъ бы на неорганическія примѣси.

2) 0,02 g. соли помѣщаютъ въ реактивную трубочку, обливаютъ 2,5—3 ccm. безцвѣтной, чистой крѣпкой сѣрной кислоты и производятъ раствореніе, осторожно взбалтывая. Растворъ долженъ быть прозраченъ и безцвѣтенъ и оставаться таковымъ, послѣ осторожнаго, медленнаго (чтобы избѣгать нагрѣванія) прибавленія 2—3 капель азотной кислоты уд. вѣса 1,153. — Въ присутствіи сахара и другихъ органическихъ веществъ является желтое или бурое окрашиваніе. Салицинъ окрашивается въ красный цвѣтъ.

3) Приготовляютъ растворъ 0,1 g. сѣрноатропиновой соли въ 6 ccm. воды. Къ 2 ccm. этого раствора прибавляютъ 1 ccm. ѣдкаго амміака. Растворъ долженъ оставаться прозрачнымъ и безцвѣтнымъ во время смѣшиванія и послѣ того. Въ присутствіи белладоннина происходитъ муть.

4) Изъ приготовленнаго по 3) раствора смѣшиваютъ 3 ccm. съ 1 ccm. раствора ѣдкаго кали. Получается молочнообразная жидкость, въ 1 каплѣ которой на предметномъ стеклышкѣ видно подъ микроскопомъ (увеличеніе въ 50—100 разъ) прозрачные, безцвѣтные, различной величины, шарики, соединенные вмѣстѣ въ бо́льшія или меньшія группы (реакція для распознаванія).

5) Изъ приготовленнаго по 3) раствора разбавляютъ 1 ccm. перегнанною водою до 17 ccm. Одна капля такого слабаго раствора (около 1 : 1000) должна вызывать на языкѣ раздражающее ощущеніе. Одна капля, впущенная въ глазъ кошки, должна вызывать замѣтное расширеніе зрачка (реакція для распознаванія).

6) При опредѣленіи точки плавленія не слѣдуетъ упускать изъ виду свойство сѣрноатропиновой соли, притягивать влагу изъ воздуха,

вслѣдствіе чего точка плавленія понижается. Назначенная для этой реакціи соль должна быть тщательно просушена. Соль должна плавиться при 183°. При болѣе высокой температурѣ плавится препаратъ, содержащій сѣрногіосціаминовую соль, которая имѣетъ точку плавленія при 206°, при болѣе низкой температурѣ плавленія можно предполагать присутствіе другихъ алкалоидовъ изъ белладонны (напр. сѣрнобелладоннииновую соль) или продуктовъ разложенія (сѣрнотропиновой соли) или смолистыхъ веществъ.

7) Чтобы узнать, пользовались-ли при приготовленіи сѣрнокислой соли атропиномъ, имѣющимъ точку плавленія при 115,5° С., берутъ 0,1 g. соли, растворяютъ въ 6 ccm. перегнанной воды, пресыщаютъ растворомъ углекаліевой соли, вливаютъ въ небольшую раздѣлительную воронку и вытряхиваютъ 6 ccm. эѳира, спускаютъ, послѣ раздѣленія двухъ жидкостей, нижнюю водянистую, просушиваютъ эѳирный растворъ взбалтываніемъ съ небольшимъ количествомъ поташа, выпариваютъ фильтрованный эѳирный растворъ въ небольшой чашечкѣ и высушиваютъ остатокъ при 100°. Приготовленное такимъ образомъ свободное основаніе плавится при 115,5° С.

Сохраненіе. Сѣрноатропиновая соль, какъ принадлежащая къ ядамъ, должна сохраняться подъ замкомъ (списокъ А). Такъ какъ сырость и воздухъ разлагаютъ препаратъ, то его сохраняютъ въ хорошо закупоренной банкѣ.

Дѣйствіе и примѣненіе. Атропинъ дѣйствуетъ на центральную нервную систему и вслѣдствіе этого примѣняется для устраненія параличныхъ явленій мозга, если онѣ, напр., встрѣчаются при судорогахъ, отравленіяхъ морфиномъ и проч. Главное примѣненіе атропина основано на его способности, парализовать окончанія глазодвигательнаго нерва, вслѣдствіе чего является расширеніе зрачка и прекращается аккомодація. Въ виду этого онъ представляетъ одно изъ важнѣйшихъ средствъ офтальмологіи. Иногда глазъ атрофируется съ діагностическою цѣлью, а также и для того, чтобы облегчить воспалительныя явленія радужной оболочки посредствомъ удаленія крови изъ сосудовъ. Внутрь его даютъ по 0,0005 до 0,001 g. отъ 2—3 разъ въ день противъ ночныхъ потовъ чахоточныхъ.

Высшій однократный пріемъ: $^1/_{16}$ грана = 0,001 g.
Высшій суточный пріемъ: $^1/_{20}$ грана = 0,003 g.

Для подкожныхъ впрыскиваній (при невралгіи, судорогахъ) назначаютъ по 0,0003 до 0,001 g. pro dosi въ водномъ растворѣ. При 0,05 — 0,2 g. происходитъ смерть. Глазныя капли Graefe'a приготовляются изъ 0,05 (0,04 до 0,05) g. въ 10 g. воды. Одна капля такого раствора, впущенная въ глазъ, вызываетъ расширеніе зрачка, продолжающееся нѣсколько часовъ. Въ мазяхъ обыкновенно употребляютъ 0,1 g. сѣрноатропиновой соли (растертую съ нѣсколько (5) каплями спирта) съ 10 g. сала.

Растворы сѣрноатропиновой соли въ водѣ легко разлагаются и по этому не должны быть приготовляемы въ запасъ.

Атропиновая бумага, Charta atropinata, содержитъ въ 1 □ сантиметрѣ 0,001 g. сѣрноатропиновой соли и состоитъ изъ очень нѣжной, тонкой пропускной бумаги.

96. Auro-Natrium chloratum.

Auri-Natrium chloratum. Chloretum Auri et Natrii. Aurum muriaticum natronatum. Хлорное золото съ хлористымъ натріемъ. Трех-хлористое золото съ хлористымъ натріемъ. Natrium-Goldchlorid. Chlorgoldnatrium. Chlorure d'or et de sodium. Chloroaurate de sodium. Muriate d'or et de soude. Chlorid of gold et sodium.

Rp. Auri puri partes tres..... 3
Acidi hydrochlorati puri 25% partes novem.... 9
Acidi nitrici puri 32,5% partes tres..... 3
Aquae destillatae partes viginti quatuor..... 24
Natrii chlorati puri et siccati partes quinque... 5

Золото растворяется въ смѣси соляной кислоты съ азотною, при слабомъ нагрѣваніи, и растворъ выпаривается до суха въ фарфоровой чашкѣ и въ водяной банѣ. Полученное хлорное золото растворяется въ 24 ч. воды, растворъ процѣживается и, по прибавленіи къ нему 5 ч. хлористаго натрія, выпаривается въ водяной банѣ до суха.

Исторія. Въ прошлое время золото высоко цѣнили вслѣдствіе его прочности и приписывали ему свойства дѣлать неразрушимымъ человѣческій организмъ, что и заставляло искать подходящей формы его примѣненія. Въ виду этого служило главною задачею алхимиковъ приготовленіе препарата Aurum potabile. Въ 8 столѣтіи была извѣстна растворимость золота въ царской водкѣ. Aurum potabile того времени представляло изъ себя растворъ хлорнаго золота въ эоирѣ. Paracelsus соединялъ хлорное золото съ хлорною ртутью и восхвалялъ свой препаратъ, какъ универсальное средство. Lecoq, врачъ въ Парижѣ, рекомендовалъ въ 1540 г. подобную смѣсь, какъ специфическое средство противъ сифилиса. Во второй половинѣ прошлаго столѣтія хлорное золото вышло совершенно изъ употребленія, вмѣсто его употребляли Aurum fulminans противъ катарровъ, поноса, судорогъ и проч. Способъ приготовленія сообщилъ Kunckel (Laborat. chym. Part. III. cap. 13 p. 276). Въ 1810 году французскій врачъ Chrestien снова предлагалъ хлорное золото противъ сифилиса. Другіе французскіе врачи слѣдовали этому предложенію и употребляли препаратъ, кромѣ сифилиса, при раковыхъ опухоляхъ, хроническомъ воспаленіи яичниковъ и проч., но, какъ надо полагать, безъ особаго успѣха. Подъ названіемъ солей Figuier'a и Chrestien'a подразумѣваютъ во Франціи соединеніе хлористаго натрія съ хлористымъ золотомъ ($AuCl_3 . NaCl + 2H_2O$), подъ названіемъ соли Gozzi — смѣсь послѣдняго соединенія съ хлористымъ натріемъ.

Слѣдуетъ обращать вниманіе, что химики подразумѣваютъ подъ названіемъ хлористаго золота съ хлористымъ натріемъ выше указанное соединеніе, между тѣмъ, какъ фармакопея опредѣляетъ тѣмъ же названіемъ смѣсь изъ 3 ч. послѣдняго препарата съ 2 ч. хлористаго натрія.

Приготовленіе. Пропись фармакопеи предполагаетъ употребленіе чистаго золота, въ послѣднемъ случаѣ къ ней нечего прибавить. При употребленіи же стараго золота, содержащаго примѣси мѣди, серебра и свинца, дѣлается необходимымъ приготовлять предварительно чистое золото, которое затѣмъ растворяется въ царской водкѣ.

Въ случаѣ, если подвергается переработкѣ сплавъ золота съ серебромъ, является неизбѣжнымъ приготовленіе чистаго хлорнаго золота, чтобы было возможно опредѣлить количество прибавляемаго хлористаго натрія. Для послѣдняго случая пользуются слѣдующею прописью.

Въ стеклянную колбу помѣщаютъ осторожно 3 ч. обрабатываемаго золота и прибавляютъ смѣсь изъ 9 ч. чистой 25%-соляной кислоты и 3 ч. чистой 32,5%-азотной кислоты. Колбу закрываютъ маленькою стеклянною вороночкою и оставляютъ въ тепломъ мѣстѣ. Употребленіе чашки оказывается здѣсь неудобнымъвъ въ виду того, что жидкость всегда брызгаетъ при выдѣленіи газовъ. Нагрѣваніе вначалѣ является излишнимъ, потому что въ такомъ случаѣ происходитъ чрезмѣрное выдѣленіе хлора. Къ концу операціи поддерживаютъ раствореніе оставшагося золота осторожнымъ нагрѣваніемъ и прибавляютъ, если нужно, еще немного кислотной смѣси. Желтый растворъ выливаютъ въ фарфоровую чашку и выпариваютъ въ водяной банѣ до консистенціи сиропа, чтобы по возможности удалить лишнюю соляную кислоту и окислы азота. При остываніи получается масса, состоящая изъ хлорнаго золота съ свободною соляною кислотою, въ смѣси съ хлористымъ серебромъ. Масса обрабатывается холодною перегнанною водою, фильтруется сквозь намоченный фильтръ, чтобы выдѣлить хлористое серебро, и фильтръ промывается перегнанною водою. Фильтръ съ хлористымъ серебромъ просушиваютъ, опредѣляютъ вѣсъ послѣдняго и умножаютъ на 0,7526; этимъ получается количество серебра, находящееся въ сплавѣ съ золотомъ. Количество серебра высчитывается изъ вѣса взятаго для обработки сплава. Такъ какъ на 3 части чистаго золота слѣдуетъ брать 5 ч. чистаго хлористаго натрія, то, для опредѣленія потребнаго количества послѣдняго умножаютъ вѣсъ золота на 1,667. Воды берутъ 24 ч. на 3 ч. чистаго золота.

Въ фильтратѣ золото находится какъ кислое хлорное золото, съ избыткомъ хлористаго водорода, $Au Cl_3 . HCl + 4 H_2 O$, частичный вѣсъ котораго превышаетъ частичный вѣсъ находящагося въ немъ золота немного болѣе чѣмъ на половину (196,7 : 411,7). При помощи этихъ цифръ легко вычислить необходимое количество воды и хлористаго натрія. 3 ч. золота даютъ немного больше 6 ч. хлорнаго золота съ хлористымъ водородомъ $Au Cl_3 . HCl + 4 H_2 O$.

При употребленіи совершенно чистаго хлористаго натрія фильтрація раствора дѣлается излишнею. Мутный растворъ (хлорнаго золота съ хлористымъ натріемъ) фильтруютъ сквозь стеклянную вату и выпариваютъ въ водяной банѣ до суха, постоянно помѣшивая. Выпариваніе до суха производится въ водяной банѣ потому, что при температурѣ выше 120° С., неизбѣжной при употребленіи открытаго огня, выдѣляется хлоръ, и соль превращается отчасти въ хлористое золото. Хотя и окончательное просушиваніе въ водяной банѣ требуетъ нѣсколько часовъ лишняго времени, но оно гарантируетъ хорошее качество препарата. Когда растворъ начинаетъ принимать консистенцію жидкаго сиропа, то продолжаютъ безпрерывно помѣшивать стеклянною палочкою, чтобы препятствовать выдѣленію крупныхъ кристалловъ хлористаго натрія. Во время всѣхъ операцій стараются по возможности защищать препаратъ отъ загрязненія пылью. Органическія вещества (пыль) возстановляютъ препараты золота такъ же легко, какъ препараты серебра. Такъ какъ препаратъ гигроскопиченъ, то его растираютъ, хорошо просушеннаго, теплымъ пестикомъ и помѣщаютъ въ небольшія колбочки, которыя заливаются парафиномъ.

Процессъ растворенія золота основывается на томъ, что при взаимодѣйствіи соляной съ азотною кислотою образуются свободный хлоръ и соединенія его съ окислами азота (см. ст. № 21), которые дѣйствуютъ одинаково съ свободнымъ хлоромъ, т. е. растворяютъ золото. Окончательный ходъ реакціи выражается въ слѣдующемъ уравненіи:

$$\underset{\text{золото}}{2\,Au} + \underset{\substack{\text{соляная}\\\text{кислота}}}{8\,HCl} + \{\underset{\substack{\text{азотная}\\\text{кислота}}}{2\,HNO_3} = \underset{\substack{\text{хлористоводородно-}\\\text{хлорное золото}}}{2\,[Au Cl_3 . HCl]} + \underset{\substack{\text{окись}\\\text{азота.}}}{2\,NO} + 4\,H_2O$$

Въ растворѣ находится соединеніе хлорнаго золота съ хлористымъ водородомъ $Au Cl_3 . HCl + 4 H_2 O$. Если къ нему прибавить хлористый натрій, то послѣдній вытѣсняетъ хлористый водородъ и занимаетъ мѣсто послѣдняго, образуя соединеніе хлорнаго (трех-хлористаго) золота съ хлористымъ натріемъ $Au Cl_3 . Na Cl + 2 H_2 O$, значительно менѣе гигроскопичное, чѣмъ чистое хлорное золото или хлорное золото съ хлористымъ водородомъ.

Количество хлористаго натрія, которое предписываетъ фармакопея, значительно выше потребнаго для образованія упомянутаго соединенія.

Приготовленіе препарата въ фармацевтической лабораторіи производится только ради упражненія.

Свойства. Сухая соль, приготовленная по рецепту фармакопеи, состоитъ изъ 61—62% двойной соли хлорнаго золота съ хлористымъ натріемъ, 35—37% хлористаго натрія и 2—4% воды. Иногда въ ней

присутствуютъ слѣды (до 1%) хлористоводородно-хлорнаго золота. Количество чистаго золота равняется 30 — 30,8%. Слѣдовательно, препаратъ не представляетъ химическаго соединенія, какъ кристаллическая соль (Sal Auri Figuieri) $AuCl_3 . NaCl + 2H_2O$, содержащая 49,5% золота, соотвѣтствующихъ 76,25% хлорнаго золота, но является какъ смѣсь изъ 61—62% двойной соли хлорнаго золота съ хлористымъ натріемъ съ 38—39% свободнаго хлористаго натрія.

Оффицинальный препаратъ представляетъ собою сухой, кристаллическій порошокъ, желтаго цвѣта, съ непріятнымъ, металлическимъ, вяжуще-ѣдкимъ вкусомъ. Будучи приготовленъ съ чистымъ хлористымъ натріемъ, онъ на сухомъ воздухѣ весьма мало сырѣетъ. Растворяется въ 2 ч. воды и отчасти въ спиртѣ, при чемъ хлористый натрій остается нерастворенным. Въ эѳирѣ почти не растворяется. Растворъ имѣетъ кислую реакцію. Хотя кристаллическая соль хлорнаго золота съ хлористымъ натріемъ почти не мѣняется подъ дѣйствіемъ дневнаго свѣта, но препаратъ фармакопеи въ послѣднемъ случаѣ все-таки немного мѣняется и раскисляется. Хотя препаратъ и не гигроскопиченъ, если онъ приготовленъ съ чистымъ хлористымъ натріемъ, но въ сыромъ воздухѣ онъ все таки поглощаетъ 5 — 6% влаги, сохраняя при этомъ сухой видъ. Вслѣдствіе того уменьшается въ препаратѣ относительное количество золота.

Къ реакціямъ для опредѣленія тождества препарата принадлежатъ слѣдующія:

1) Растворъ хлористаго олова, содержащій немного хлорнаго олова образуетъ въ сильно разведенномъ растворѣ соли (1 : 30,000) пурпуровое окрашиваніе (кассіевъ пурпуръ).

2) Въ еще болѣе разбавленномъ растворѣ соли (1 : 100,000) отъ раствора желѣзнаго купороса или хлористаго желѣза сперва происходитъ фіолетовое окрашиваніе жидкости, а потомъ получается бурый осадокъ металлическаго золота.

3) Щавелевая кислота производитъ подобное выдѣленіе, но только при нагрѣваніи, при чемъ сперва появляется голубая окраска и затѣмъ выдѣленіе краснова-то-бураго металлическаго золота.

4) Водный растворъ окрашиваетъ матерію, бумагу, кожу въ красный цвѣтъ, особенно подъ дѣйствіемъ солнечнаго свѣта. — Желтая кровяная соль окрашиваетъ растворъ золота въ зеленый цвѣтъ. — Одна капля раствора превращается на станіоли тотчасъ-же въ черную или бурую жидкость.

Сохраненіе. Препаратъ сохраняется съ предосторожностью (списокъ Б.) въ плотно закупоренныхъ банкахъ съ притертою пробкою и колпакомъ въ темномъ мѣстѣ. Обыкновенно соль является въ продажѣ въ запаянныхъ стеклянныхъ трубочкахъ по 1 g.

Испытаніе. 1) Фармакопея требуетъ, чтобы хлорное золото съ хлористымъ натріемъ было по возможности свободное отъ хлористоводородно-хлорнаго золота, слѣдовательно, чтобы высушиваніе соли не было прекращено слишкомъ рано, потому что изъ подобнаго препарата, особенно въ присутствіи хлористаго натрія, при обыкновенной температурѣ (15 — 18°) безпрерывно испаряется хлористый водородъ, до полнаго удаленія послѣдняго. Къ отверстію штанглаза, который предварительно взбалтывали, подноситъ стеклянную палочку, смоченную амміакомъ. При этомъ не должно появляться бѣлыхъ паровъ нашатыря.

2) Опредѣленіе количества золота производится въ совершенно сухомъ препаратѣ. 0,33 g. соли накаливаютъ въ фарфоровомъ тиглѣ, предварительно взвѣшанномъ, остатокъ промываютъ теплою

водою для растворенія хлористаго натрія, потомъ высушиваютъ и взвѣшиваютъ, при чемъ должно получить 0,1 g. металлическаго золота. Для образованія двойной соли $Au Cl_3 . Na Cl + 2 H_2 O$ требуется на 3 ч. золота 0,89 ч. хлористаго натрія и вѣсъ полученной изъ 3 ч. золота двойной соли равняется = 6,06 ч. — Но по фармакопеѣ прибавляютъ вмѣсто 0,89 ч. хлористаго натрія 5 ч. послѣдняго. Слѣдовательно получается по фармакопеѣ изъ 3 ч. золота = 6,06 + (5—0,89) = 10,17 ч. Въ послѣднемъ количествѣ находятся 6,06 ч. химическаго соединенія $Au Cl_3 . Na Cl + 2 H_2 O$ въ смѣси съ 4,11 ч. Na Cl, или въ процентахъ: сухой препаратъ фармакопеи содержитъ 61,9% $Au Cl_3 . Na Cl + 2 H_2 O$ (съ 30,6% Au) и 38,1% Na Cl. Въ сырой соли, въ 0,33 g. окажется менѣе 0,1 g. золота. По этому является необходимымъ, предварительно просушить препаратъ и затѣмъ уже отвѣсить 0,33 g. и опредѣлить въ этомъ количествѣ содержаніе золота.

3) При кипяченіи послѣдняго (т. е. остатка послѣ накаливанія) съ азотною кислотою, процѣживаніи жидкости и пресыщеніи амміакомъ, не должно происходить голубаго окрашиванія, указывающаго на присутствіе мѣди.

Золото, употребляемое въ промышленности, всегда содержитъ примѣси другихъ металловъ, такъ какъ въ чистомъ видѣ оно бываетъ очень мягко. Для образованія сплавовъ золота пользуются преимущественно мѣдью или серебромъ.

Изъ золота, содержащаго серебро, легко получается хлорное золото, при чемъ серебро выдѣляется въ видѣ хлористаго серебра. При раствореніи старыхъ золотыхъ вещей, представляющихъ обыкновенно сплавъ золота съ серебромъ и мѣдью въ различной пропорціи, получается чистое золото слѣдующимъ образомъ: послѣ обмыванія золота (1 ч.), если нужно, растворомъ соды, оно обливается въ колбочкѣ 4 ч. царской водки и растворяется, какъ описано выше. Растворъ выпаривается до консистенціи сиропа, остатокъ растворяется въ 30 ч. перегнанной воды, фильтруется (для удаленія присутствующаго хлористаго серебра и смѣшивается съ растворомъ сѣрнонатріевой соли. Въ случаѣ присутствія свинца (отъ спайки), послѣдній выдѣляется въ видѣ сѣрно-свинцовой соли и удаляется посредствомъ фильтрованія. Прозрачный растворъ золота теперь смѣшивается съ профильтрованнымъ растворомъ 8 ч. чистаго желѣзнаго купороса (сѣрножелѣзистой соли) въ 40—50 ч. воды и 1 ч. чистой соляной кислоты. Металлическое золото выдѣляется въ видѣ бураго порошка. Это происходитъ въ виду того, что желѣзный купоросъ ($Fe SO_4$) отнимаетъ весь хлоръ у хлорнаго золота ($Au Cl_3$), превращаясь въ сѣрножелѣзную соль $Fe_2 (SO_4)_3$ и въ хлорное желѣзо $Fe_2 Cl_6$, которыя остаются въ растворѣ, между тѣмъ, какъ золото выдѣляется.

$$\underset{\text{хлорное золото}}{2 Au Cl_3} + \underset{\text{сѣрножелѣзистая соль}}{6 Fe SO_4} = \underset{\text{золото}}{2 Au} + \underset{\text{сѣрножелѣзная соль}}{2 [Fe_2 (SO_4)_3} + \underset{\text{хлорное желѣзо.}}{Fe_2 Cl_6}$$

$$\underset{\text{хлорное золото}}{2 Au Cl_3} + \underset{\text{хлористое желѣзо}}{6 Fe Cl_2} = \underset{\text{золото}}{2 Au} + \underset{\text{хлорное желѣзо.}}{3 Fe_2 Cl_6}$$

Возстановленіе посредствомъ щавелевой кислоты происходитъ слѣдующимъ образомъ:

$$\underset{\text{хлорное золото}}{2 Au Cl_3} + \underset{\text{щавелевая кислота}}{3 C_2 H_2 O_4} = \underset{\text{золото}}{2 Au} + \underset{\text{углекислота}}{6 CO_2} + \underset{\text{соляная кислота.}}{6 HCl}.$$

При реакціи жидкость пѣнится, выдѣляя углекислоту. Красный осадокъ, состоящій изъ металлическаго золота, промывается сперва водою, содержащею чистую соляную кислоту, затѣмъ чистою водою и просушивается.

Дѣйствіе и примѣненіе. При наружномъ употребленіи препаратъ фармакопеи дѣйствуетъ, какъ слабое прижигающее, окрашиваетъ кожу въ красный, затѣмъ въ черный цвѣтъ. Имѣетъ-ли онъ при внутреннемъ употребленіи приписанное ему дѣйствіе на половое влеченіе, на менструацію и какъ мочегонное, не доказано. Продолжительное употребленіе вызываетъ слюнотеченіе. Внутрь онъ дается по

0,003 — 0,006 g. до 0,03 g. въ пилюляхъ или растворѣ при сифилисѣ, ракѣ, ревматизмѣ, золотухѣ и проч., но безъ очевидной пользы; наружно, для втиранія языка и десенъ при сифилисѣ (въ смѣси съ Talcum и Bolus).

Высшій однократный пріемъ : $^1/_2$ грана = 0,03 g.
Высшій суточный пріемъ : 2 грана = 0,125 g.

Примѣненіе его въ пилюляхъ нельзя рекомендовать вслѣдствіе того, что съ органическими веществами золото легко разлагается. Растворы отпускаются въ темныхъ стклянкахъ.

Если прописывается Aurum trichloratum или Aurum chloratum, то всегда отпускается Auro-Natrium chloratum.

Для техническихъ цѣлей препаратъ иногда требуется въ аптекѣ фотографами, затѣмъ для гальваническаго золоченія.

*97. Aurum foliatum.

Листовое золото. Blattgold. Feuilles d'or. Leaf-gold.

Исторію и приготовленіе см. Argentum foliatum.

Свойства и испытаніе. Тончайшіе листочки чистаго золота (около $^1/_{9000}$ миллиметра) имѣютъ желтый цвѣтъ, сильный блескъ и просвѣчиваютъ зеленымъ цвѣтомъ; не растворяются ни въ соляной, ни въ азотной кислотахъ, а растворяются въ смѣси таковыхъ (царской водкѣ) и, кромѣ того, въ хлорной водѣ, образуя желтый растворъ хлорнаго золота.

Въ сильно разбавленномъ водою растворѣ золота (1 : 50,000) отъ раствора хлористаго олова, происходитъ окрашиваніе пурпуроваго цвѣта, а отъ раствора желѣзнаго купороса — бурый осадокъ золота (см. свойства въ ст. № 96).

2 — 3 листочка золота нагрѣваютъ съ 5 ccm. чистой азотной кислоты, въ которой они не должны растворяться. Если затѣмъ эту жидкость процѣдить, выпарить почти до суха и къ остатку прибавить каплю амміака, то не должно происходить окрашиванія въ голубой цвѣтъ, указывающій на присутствіе мѣди. Незначительная примѣсь серебра можетъ быть допускаема, но, хотя немного мѣди вреда не причиняетъ, такъ какъ она не растворяется въ пищеварительномъ органѣ, запрещается фармакопеею.

Примѣненіе. Листовое золото употребляется для покрытія пилюль, особенно такихъ, которые выдѣляютъ сѣроводородъ, отъ котораго серебро чернѣетъ. Въ остальномъ оно представляетъ въ аптекѣ довольно лишній препаратъ, такъ какъ онъ очень дорогъ и, вслѣдствіе того, рѣдко примѣняется. Мелкій порошокъ золота получается растираніемъ листоваго золота съ сѣрнокаліевою солью и промываніемъ затѣмъ водою.

98. Balsamum Copaivae.

Копайскій бальзамъ. Copaivabalsam. Oléo-résine ou baume de Copahu. Balsam of Copaiba.

Исторія. Въ посланіи Petrus Martyr'a папѣ Leo X упоминались о деревѣ „copei“, растущемъ на американскомъ островѣ (Тринидадъ?), которое даетъ смолу. Около 1600 г. португальскій монахъ описываетъ большое дерево „cupayba“, дающее изъ надрѣзовъ въ коркѣ прозрачное масло, употребляемое какъ лѣкарство. Въ амстердамской фармакопеѣ съ 1636 г. находится уже „Balsamum copaeyvae“.

Рис. 78. Вѣтвь Copaifera officinalis (по Baillon'y).

Происхожденіе. Копайскій бальзамъ доставляется намъ многочисленными, растущими въ южной Америкѣ видами рода Copaifera, сем. Caesalpiniaceae: Copaifera officinalis L. (Copaifera Jacquini Desf.) (рис. 78) въ Гвіанѣ, по всей прибережной части Венезуэлы и Колумбіи до Панамы, на Тринидадѣ; Copaifera Guianensis Desfontaines (по всей вѣроятности Copaifera bijuga Hayne), въ восточной части экваторіальной Америки; Copaifera coriacea Martius (Copaifera cordifolia Hayne) въ бразильскихъ провинціяхъ Bahia и Piauhy; Copaifera Langsdorffii Desf. (Copaifera nitida Hayne) въ бразильскихъ провинціяхъ St. Paolo, Minas Geraes, Goyaz, Matto Grosso, Bahia, Ceara. Затѣмъ получается въ Бразиліи бальзамъ отъ Copaifera confertifolia, oblongifolia и rigida.

Принадлежащія къ роду Copaifera растенія рѣдко имѣютъ видъ кустарниковъ, преимущественно они являются, какъ высокія, красивыя деревья, вышиною до 30 метровъ и болѣе. Листья попеременные, кожистые, листочки ланцетовидно - эллиптическіе съ короткими черешками и цѣльными краями. Мелкіе бѣлые цвѣтки образуютъ угловыя метелки. Бобъ, въ $2^1/_2$ — 3 cm. длиною, содержитъ одно сѣмя. Бальзамъ находится въ каналахъ, около 2 cm. въ поперечникѣ, протянутыхъ по всему дереву въ стволѣ и крайнихъ слояхъ сердцевины. По изслѣдованіямъ Tschirch'a (Sitzungsber. d. Ges. naturforsch. Freunde zu Berlin 1889. № 9) эти каналы лизогеннаго происхожденія и расширяются постепенно вслѣдствіе давленія, которое производитъ на стѣнки обильно выдѣляющійся бальзамъ; при этомъ происходитъ очень незначительное раствореніе межклѣточной ткани, или по крайней мѣрѣ, не въ столь обширныхъ размѣрахъ, какъ думали прежде, стѣнки клѣтокъ только сильно сжимаются, но не растворяются.

Добываніе бальзама производится такимъ образомъ: вырубаютъ около 60 cm. надъ землею углубленіе въ стволѣ дерева, почти до самой сердцевины; въ это углубленіе вставляютъ жёлобъ и собираютъ обильно вытекающій бальзамъ въ под-

ставленный сосудъ. Изъ одного дерева иногда получаютъ до 48 литровъ бальзама. Нерѣдко деревья наполнены бальзамомъ въ столь обильномъ количествѣ, что стволъ разрывается съ трескомъ и бальзамъ выливается наружу.

Продажный товаръ. Бальзамъ доставляется въ ближайшія къ мѣсту добыванія гавани, черезъ которыя онъ вывозится и получаетъ названіе въ торговлѣ. Преимущественно служатъ мѣстомъ вывоза Пара (въ Бразиліи), Демерара (въ Гвіанѣ), Матуринъ, Маракаибо (въ Венезуэлѣ), Картагена (въ Колумбіи). Нѣтъ сомнѣнія, что разные виды производящаго растенія въ разныхъ странахъ доставляютъ продукты различнаго свойства, которые должны отличаться между собою въ зависимости отъ мѣста вывоза, но все таки является невозможнымъ, точно различать опредѣленные сорта товара. Въ наше время существуетъ въ торговлѣ густой Маракаибо — и жидкій Пара-бальзамы. Первый цѣнится немного дороже и собирается въ сѣверо-западной части Венезуэлы съ Copaifera officinalis (по Engler'y) Пара-бальзамъ получается изъ пограничныхъ мѣстностей между Венезуэлой и Бразиліей, расположенныхъ къ сѣверу отъ Амазонской рѣки. Производящимъ его растеніемъ считаютъ Copaifera Guianensis и другой, сомнительный видъ, опредѣляемый нѣкоторыми какъ C. multijuga Hayne.

Кромѣ приведенныхъ здѣсь странъ доставляется не очень цѣнимый копайскій бальзамъ съ Антильскихъ острововъ. Послѣдній густоватъ, мутенъ и съ запахомъ, напоминающимъ терпентинъ.

Доставляемый иногда изъ разныхъ другихъ странъ южной Америки копайскій бальзамъ, можетъ быть, вовсе не происходитъ отъ видовъ Copaifera; такимъ образомъ даетъ Oreodaphne opifera Nees въ Венезуэлѣ бальзамъ, напоминающій сассафрасное масло.

Остъ-индскій копайскій бальзамъ получается съ различныхъ видовъ Dipterocarpus (Dipterocarpus alatus Roxb., angustifolius Wight et Arnott, gracilis Blume, hispidus Thwaites, incanus Roxb., litoralis Blume и др.) и носитъ еще названіе Гурьюна-бальзамъ (Balsamum Gurjun или Gardjan). Очень сходенъ съ копайскимъ бальзамомъ продуктъ, получаемый съ Hardwickia pinnata Roxb. (Caesalpiniaceae) въ Остъ-Индіи. Онъ имѣетъ въ отраженномъ свѣтѣ почти черный цвѣтъ.

Свойства. Копайскій бальзамъ имѣетъ консистенцію болѣе или менѣе густаго жирнаго масла, желтаго или желтобураго цвѣта, онъ прозраченъ и сильно преломляетъ лучи свѣта, иногда немного флуоресцируетъ, съ характернымъ бальзамическимъ запахомъ. (Пара-бальзамъ иногда почти безцвѣтенъ и болѣе жидкой консистенціи). Вкусъ непріятно горькій, маслянистый, слабо-ароматный, затѣмъ раздражающій и долго остается на языкѣ, особенно на задней части нёба. На воздухѣ бальзамъ густѣетъ и темнѣетъ, дѣлается липкимъ и вязкимъ. Легко воспламеняется отъ огня и горитъ сильно коптящимъ пламенемъ. Онъ не растворяется въ водѣ, но при взбалтываніи съ теплою водою послѣдняя принимаетъ вкусъ и запахъ бальзама. Легко растворяется въ 95% спиртѣ и амильномъ алкоголѣ и даетъ прозрачный, но иногда мутный растворъ; съ эѳиромъ, хлороформомъ, бензиномъ, бензоломъ, сѣроуглеродомъ, нефтянымъ эѳиромъ, жирными и эѳирными маслами даетъ прозрачныя смѣси во всѣхъ пропорціяхъ. При прибавленіи нефтянаго эѳира получается, по Праё'ю, вначалѣ прозрачная смѣсь, при дальнѣйшемъ прибавленіи является муть и, мало-по-малу, выдѣленіе хлопьевъ. Удѣльный вѣсъ колеблется между 0,916 — 0,995 (въ неочищенномъ Ангостура-бальзамѣ Праё1 опредѣлилъ уд. вѣсъ въ 1,009). Нѣкоторые сорта отклоняютъ плоскость поляризаціи влѣво — по Flückiger'y Пара-бальзамъ — другіе вправо — Тринидадъ-бальзамъ отъ Copaifera officinalis, затѣмъ нѣкоторые сорта изъ Матурина и Маракаибо. При перегонкѣ бальзама съ водою получается около 50% эѳирнаго масла, остатокъ же состоитъ изъ хрупкой, прозрачной, свѣтлобурой смолы. При смѣшеніи 10 ч. копайскаго бальзама съ 1 ч. жженой магнезіи получается пластическая масса.

Составныя части. Копайскій бальзамъ представляетъ собою растворъ смолы въ эѳирномъ маслѣ въ различной пропорціи. Смола растворяется въ спиртѣ, бензинѣ и амильномъ алкоголѣ. Она состоитъ бо́льшею частію изъ аморфныхъ кислотъ, образующихъ также и аморфныя соли. По изслѣдованіямъ Hlasiwetz'a смолы принадлежатъ къ терпено-смоламъ, имѣющимъ формулу $2(C_{10}H_{16}) + 3O$ или $C_{20}H_{32}O_2 + H_2O$. На ряду съ аморфными кислотами въ смолѣ находятся еще кристаллизующіяся вещества, которыя отчасти могутъ выдѣляться при продолжительномъ храненіи бальзама. Schweitzer получилъ кристаллическую копаивую кислоту, выставляя на холодъ 9 ч. копайскаго бальзама съ 2 ч. амміака уд. в. 0,95, при чемъ выдѣлилась кислота, формулу которой Rose опредѣлилъ въ $C_{20}H_{30}O_2$. Flückiger'у не удалось повтореніе послѣдней реакціи, но онъ получилъ изъ тринидадскаго бальзама (отъ Copaifera officinalis) кристаллы, которые онъ считаетъ тождественными съ кристаллами Schweitzer'a; они плавятся при 160—170°, образуя аморфную массу, которая при соприкосновеніи со спиртомъ сейчасъ-же превращается въ кристаллы. Послѣдніе растворяются въ подогрѣтомъ бальзамѣ, но выдѣляются снова въ теченіе нѣсколькихъ недѣль.—Другую, также кристаллическую кислоту, такъ наз. оксикопаивую кислоту получилъ Fehling изъ осадка Пара-бальзама, кристаллы плавятся при 120°, они имѣютъ формулу $C_{20}H_{28}O_3 . H_2O$.

Изъ Маракаибо-бальзама Strauss получилъ метакопаивую кислоту; для этого онъ кипятилъ бальзамъ съ растворомъ ѣдкаго натра, удаляя плавающее на послѣднемъ масло и прибавляя къ водяной жидкости нашатырь. Аморфныя кислоты выдѣлились и въ жидкости осталась растворенною метакопаиво-амміачная соль; изъ послѣдней кислота была выдѣлена соляной кислотой и перекристаллизована изъ спирта. Точка плавленія 205°, формула $C_{22}H_{31}O_4$.

Результаты, значительно отличающіеся отъ только что описанныхъ, получилъ Brix при изслѣдованіи Маракаибо-бальзама (Sitzungsber. d. Acad. d. Wiss. zu Wien. Abth. II № 6, pg. 459. 1881). Онъ получилъ бурую, твердую смолу, растворимую въ спиртѣ и эѳирѣ и другую желтую—трудно растворимую въ спиртѣ, легче въ эѳирѣ, плавящуюся немного выше 85°, затѣмъ—аморфную, вязкую, мягкую смолу и кристаллическую кислоту, идентичность послѣдней съ метакопаивою кислотою, однакожъ, нельзя было установить съ достовѣрностью.

По Brix'у приготовляется продажная копаивая кислота ($C_{20}H_{30}O_2$, точка плавленія 126—129°) изъ Гурьюнъ-бальзама и представляетъ собою ди-ацетиловый эѳиръ.

По Posselt'у (Annal. d. Chem. u. Pharm. 69, 71) бальзамъ содержитъ аморфную, индифферентную смолу, которая при обработкѣ со спиртомъ разлагается на растворимую и нерастворимую части. Затѣмъ Posselt'у не удалось получить изъ жидкаго Пара-бальзама кристаллической кислоты, онъ получилъ только эѳирное масло и индифферентную смолу. Равнымъ же образомъ Bergmann, Buchheim и Bernatzik (Prag. Vierteljschr. 240, 1868) тщетно старались выдѣлить изъ различныхъ сортовъ копайскаго бальзама кристаллизующіяся составныя части. Какъ видно, результаты изслѣдованія получились различные, смотря по сорту изслѣдованнаго бальзама.

Эѳирное масло получается при перегонкѣ чистаго бальзама или съ водою, или нагрѣваніемъ бальзама до кипѣнія съ слабымъ растворомъ ѣдкаго натра, выдѣлившееся надъ жидкостью масло освобождаютъ отъ воды и ректифицируютъ съ хлористымъ кальціемъ. И масло бываетъ различное, смотря по сорту бальзама.

Содержаніе масла въ бальзамѣ колеблется между 18—87%. Преимущественно оно представляетъ безцвѣтное, жидкое масло, уд. вѣса 0,88—0,91, кипящее при 245—260° и застывающее при—26°, бо́льшею частію въ кристаллическую массу. Оно имѣетъ ароматный, пряный запахъ, жгучій вкусъ и нейтральную реакцію. Плотность паровъ по Strauss'у = 9,5, формула = $C_{20}H_{32}$. Не растворяется въ водѣ, растворяется въ 2,5 ч. безводнаго, 8 ч. 95°-спирта, въ эѳирѣ, сѣроуглеродѣ. Молекулярная вращательная способность по Soubeiran'у и Capitaine = 34,18 влѣво. При продолжительномъ кипяченіи оно буреѣтъ и густѣетъ, соединяется съ іодомъ безъ вспышки, но вспыхиваетъ съ дымящеюся азотною кислотою, между тѣмъ какъ болѣе слабая азотная кислота его превращаетъ въ смолистую массу. При насыщеніи масла сухимъ хлористоводороднымъ газомъ выдѣляются при охлажденіи бѣлые, призматическіе кристаллы, состоящіе изъ солянокислаго копайскаго масла (копайской камфоры) $C_{20}H_{32} . 4HCl$, плавящіеся при 77°; при болѣе высокой температурѣ они разлагаются; не растворяются въ водѣ, трудно растворяются въ спиртѣ, легко—въ эѳирѣ.

Изъ эѳирнаго масла, полученнаго изъ Пара-бальзама, хлористоводородный газъ не выдѣляетъ кристалловъ, вращательная способность была только 28,55.

Масло изъ Маракаибо-бальзама представляетъ, по Brix'у, терпенъ $C_{20}H_{32}$, точка плавленія 250—260°, уд. вѣсъ 0,892, она принимаетъ съ хлористоводороднымъ

газомъ темно-фіолетовый цвѣтъ, не выдѣляя при этомъ кристалловъ, съ хромовою кислотою даетъ терефталевую кислоту. При перегонкѣ масла, содержащаго воду, съ металлическимъ натріемъ, Brix получилъ гидратъ копайскаго масла въ видѣ темно-голубаго масла, съ точкою плавленія 252—260°, растворимаго въ эѳирѣ, спиртѣ и жирныхъ маслахъ; при перегонкѣ съ ангидридомъ фосфорной кислоты возстановляется первоначальный терпенъ.

Сверхъ того въ копайскомъ бальзамѣ находится особое горькое вещество, получаемое вывариваніемъ бальзама водою. Отъ раствора краснѣетъ лакмусовая бумага и дубильная кислота въ немъ вызываетъ обильный осадокъ.

Испытаніе. Фармакопея требуетъ, чтобы копайскій бальзамъ не былъ слишкомъ буръ и вязокъ; къ нему не должны быть примѣшаны жирныя масла, терпентинъ, сассафрасное масло, Гурьюнъ-бальзамъ и кислыя смолы.

Для опредѣленія указанныхъ примѣсей производятся по фармакопеѣ слѣдующія реакціи:

1) Изслѣдованіе остатка послѣ выпариванія. 2) Проба Flückiger'a на примѣсь Гурьюнъ-бальзама. 3) Испытаніе съ водою на примѣсь терпентина или канифоли, сассафраснаго масла. 4) Къ бальзаму могутъ быть примѣшаны жирныя масла, скипидаръ, сассафрасное масло, Гурьюнъ-бальзамъ, венеціанскій терпентинъ и смоляное масло (Oleum Resinae Pini). Кромѣ способовъ фармакопеи помѣщаемъ еще нѣсколько другихъ, изъ цѣлаго ряда существующихъ реакцій, удовлетворяющихъ требованіямъ практики.

1) Остатокъ послѣ выпариванія получается при нагрѣваніи одной капли бальзама на предметномъ стеклышкѣ въ водяной банѣ, а другой капли также на предметномъ стеклышкѣ, но двигая послѣднее взадъ и впередъ надъ стекломъ керосиновой лампы. Особенно въ послѣднемъ случаѣ капля расплывается на стеклѣ. Во время выпариванія слѣдятъ за появленіемъ запаха, такъ какъ болѣе значительныя примѣси терпентина при этомъ очень легко замѣчаются. Остатокъ долженъ быть хрупокъ, прозраченъ, блестящъ, смотря по цвѣту изслѣдуемаго бальзама — безцвѣтенъ, бурожелтъ или даже буръ. Если получается мутный остатокъ, то можно предполагать присутствіе постороннихъ веществъ, но примѣсь канифоли и другихъ смолъ хвойныхъ растеній при этомъ не обнаруживается, такъ какъ послѣднія въ свою очередь также даютъ прозрачный остатокъ. Если подъ микроскопомъ видны многочисленные, мелкіе, соединенные группами, кристаллы, то можно заключить о присутствіи Гурьюнъ-бальзама. Жирныя масла, смоляное масло дѣлаютъ остатокъ на предметномъ стеклѣ липкимъ, отъ канифоли, терпентина и подобныхъ смолъ, а такъ же смолянаго масла, остатокъ дѣлается мягкимъ.

2) На Гурьюнъ-бальзамъ изслѣдуютъ, взбалтывая 1 g. бальзама съ 20 g. сѣроуглерода и нѣсколько каплями остывшей смѣси изъ 3 капель крѣпкой сѣрной и 3 капель дымящейся азотной кислотъ; не должно образовываться краснаго или фіолетоваго окрашиванія. Къ этому можно прибавить еще слѣдующее:

Болѣе чистые цвѣта получаются, если отъ изслѣдуемаго бальзама отгоняютъ эѳирное масло, послѣднее ректифицируютъ и подвергаютъ изслѣдованію переходящую въ концѣ часть, содержащую преимущественно Гурьюнъ-бальзамъ. Примѣсь неочищеннаго Гурьюнъ-бальзама имѣетъ мало вѣроятнаго, такъ какъ послѣдній окрашиваетъ копайскій бальзамъ въ желтый цвѣтъ и, что важнѣе всего, уже въ незначительномъ количествѣ (5%) послѣднему придаетъ сильную флуоресценцію. Но не слѣдуетъ забывать, что даже чистый копайскій бальзамъ можетъ имѣть незначительную флуоресценцію, какъ уже было сказано выше. Эѳирное масло изъ гурьюнъ-бальзама

прибавляется обыкновенно тогда, когда къ копайскому бальзаму была примѣшана канифоль, вслѣдствіе чего первый сдѣлался бы слишкомъ густымъ. Изъ присутствія Гурьюнъ-бальзама можно, слѣдовательно, заключить съ нѣкоторою достовѣрностью на примѣсь канифоли. Присутствіе Гурьюнъ-бальзама уничтожаетъ легкую растворимость копайскаго бальзама въ амильномъ спиртѣ и нефтяномъ эѳирѣ.

Хотя проба Flückiger'a даетъ описанную реакцію въ присутствіи Гурьюнъ-бальзама, но нельзя упускать изъ виду, что по Hager'y существуютъ нѣсколько сортовъ копайскаго бальзама, дающихъ подобную реакцію, отличающуюся отъ первой только тѣмъ, что фіолетовому окрашиванію предшествуетъ краснобурое [1]).

Тѣмъ же способомъ получается фіолетовое окрашиваніе съ нѣкоторыми смоляными маслами, но фіолетовый цвѣтъ имѣетъ буроватый оттѣнокъ. Смѣси Гурьюнъ-бальзама съ нѣкоторыми сортами смолянаго масла или копайскаго бальзама также даютъ при этой реакціи фіолетовое окрашиваніе, но при Гурьюнъ-бальзамѣ послѣднее обыкновенно наступаетъ нѣсколькими минутами раньше и интенсивнѣе [2]).

3) По фармакопеѣ взбалтываютъ 1 ч. копайскаго бальзама съ 5 ч. теплой воды въ 50°; при этомъ получается мутная смѣсь, которая въ водяной банѣ должна раздѣляться (т. е. въ продолженіе 1 часа) на 2 прозрачныхъ слоя. Послѣднее требованіе, т. е. что оба слоя должны быть прозрачны, слишкомъ строгое. Достаточно было бы требовать, чтобы оба слоя, нижній водянистый и верхній бальзамный отдѣлялись одинъ отъ другаго и чтобы они были почти прозрачны. Даже при совершенно чистыхъ бальзамахъ прозрачность зависитъ отъ очень различныхъ причинъ. Такъ напр. Маракаибо-бальзамъ и Матуринъ-бальзамъ обыкновенно не даютъ прозрачныхъ слоевъ. Но Gehe и Comp. указываютъ именно на то, что имъ встрѣчался Маракаибо-бальзамъ, выдерживающій пробу. Въ общемъ болѣе жидкіе сорта скорѣе соотвѣтствуютъ требованіямъ фармакопеи, что и согласуется съ указаніями Gehe и Comp., что старый бальзамъ, т. е. такой, который со временемъ потерялъ часть своего эѳирнаго масла, даетъ менѣе прозрачные слои, чѣмъ свѣжій, т. е. болѣе жидкій. Значительная муть бальзамнаго слоя дала бы поводъ заключить о присутствіи терпентина, канифоли, смолянаго масла. Содержащій 10% Гурьюнъ-бальзама копайскій бальзамъ даетъ по Flückiger'y эмульсію.

4) При взбалтываніи 2 ccm. бальзама съ 8 ccm. бензина должна получиться прозрачная смѣсь. Въ присутствіи касторовaго масла, которое очень трудно растворяется въ бензинѣ, образуются два слоя. Нерастворимостью въ спиртѣ опредѣляется присутствіе другихъ жирныхъ маслъ, кромѣ касторовaго, легко растворимаго въ спиртѣ. Остатокъ послѣ отгонки эѳирнаго масла освобождается отъ воды посредствомъ сплавленія и нагрѣвается со спиртомъ. Въ присутствіи жирныхъ маслъ жидкость мутнѣетъ при охлажденіи.

При взбалтываніи 20 капель бальзама съ 2—3 ccm. раствора амміака не должно образовываться обильной и долго не проходящей пѣны, указывающей на примѣсь терпентина или канифоли. Чистый бальзамъ даетъ при этомъ слабую или скоро проходящую пѣну.

---

[1]) Тихомировъ (Руков. къ изуч. фармакогнозіи), въ чистомъ копайскомъ бальзамѣ получилъ лишь желто-буроватое окрашиваніе, при чемъ сама жидкость оставалась совершенно прозрачною.

[2]) При изслѣдованіи Тихомировымъ самаго Гурьюнъ-бальзама получилось указанной пробою, однакожъ, вишневокрасное, вообще не яркое окрашиваніе, при чемъ жидкость по мѣрѣ того, какъ она краснѣла послѣ прибавленія смѣси кислотъ, становилась все мутнѣе и мутнѣе, вслѣдствіе появленія взвѣшенныхъ въ ней мелкихъ частицъ, прежде совершенно отсутствовавшихъ.

Кромѣ описанныхъ здѣсь, указанныхъ въ фармакопеѣ реакцій, можно совѣтовать примѣненіе еще слѣдующихъ:

5) Опредѣленіе отсутствія сложныхъ эѳировъ по Kremel и Dieterich'y. Эта реакція характерна для копайскаго бальзама, такъ какъ послѣдній содержитъ свободныя кислоты, но не содержитъ ихъ въ видѣ сложныхъ эѳировъ, между тѣмъ какъ въ Гурьюнъ-бальзамѣ находятся значительныя количества сложныхъ эѳировъ рядомъ съ свободными кислотами.

Къ 1 g. копайскаго бальзама, растворенпаго въ 10 ccm. безводнаго спирта, прибавляютъ 10 капель раствора фенолфталеина и затѣмъ столько нормальнаго раствора ѣдкаго кали, разбавленнаго 3 объемами безводнаго спирта, пока въ жидкости не начнетъ появляться красное окрашиваніе. Число израсходованныхъ для этого ccm. щелочнаго раствора отмѣчаютъ и прибавляютъ еще 20 ccm. послѣдняго, нагрѣваютъ жидкость въ водяной банѣ до кипѣнія, замѣщая улетучившійся спиртъ другимъ и опредѣляютъ обратнымъ титрованіемъ нормальною соляною кислотою, сколько изъ прибавленныхъ впослѣдствіи 20 ccm. щелочнаго раствора связано бальзамомъ. Количество это должно быть самое незначительное, количество соляной кислоты, потребное для уничтоженія краснаго окрашиванія, должно почти совершенно равняться тому количеству, которое требуютъ 20 ccm. указаннаго щелочнаго раствора.

При производствѣ опыта, при чемъ, разумѣется, слѣдуетъ пользоваться нейтральнымъ спиртомъ, прибавленное въ началѣ до появленія краснаго окрашиванія количество разбавленнаго спиртомъ нормальнаго раствора ѣдкаго кали служитъ для насыщенія свободныхъ кислотъ, израсходованное при этомъ количество щелочнаго раствора называется кислотнымъ числомъ, которое, слѣдовательно, обозначаетъ потребное для насыщенія свободныхъ кислотъ въ 1 g. бальзама количество миллиграммовъ KOH. — Если изъ прибавленныхъ затѣмъ 20 ccm. щелочнаго раствора послѣ кипѣнія еще что нибудь окажется связанымъ, т. е. если при обратномъ титрованіи не потребуется по крайней мѣрѣ приблизительно 20 ccm. нормальной соляной кислоты, то недостающее количество щелочнаго раствора будетъ поглощено сложными эѳирами; послѣднее количество миллиграммовъ KOH называется эѳирнымъ числомъ. Оба, т. е. эѳирное и кислотное числа вмѣстѣ даютъ число омыливанія, которое, слѣдовательно, при чистомъ бальзамѣ будетъ почти одинаковое съ кислотнымъ числомъ. Какъ уже было сказано, изъ присутствія сложныхъ эѳировъ можно будетъ заключить о примѣси Гурьюнъ-бальзама, между тѣмъ какъ Colophonium, Resina Pini, Terebinthina также свободны отъ эѳировъ.

Рядомъ съ возможностью опредѣленія этимъ путемъ примѣси Гурьюнъ-бальзама, описанною пробою можно пользоваться для распознаванія различныхъ сортовъ копайскаго бальзама.

Такъ Kremel и Dieterich получили при употребленіи $^1/_2$ нормальнаго щелочнаго раствора:

1) Kremel: Мараканбо 73—78,7 кислотное число
Матуринъ 77,1 „ „
Пара 29,6 „ „

2) Dieterich 1888: Мараканбо 77,4; 86,8; 73,7 кислотное число
Пара 53,2; 53,2; 52,3 „ „

3) По Gehe и Comp. (Handelsber. 1887) кислотное число копайскаго бальзама колеблется между 19,7 — 90,22.

Какъ видно, — при жидкомъ, богатомъ эѳирнымъ масломъ Пара-бальзамѣ кислотное число значительно ниже, чѣмъ при густомъ Маракаибо-бальзамѣ.

Для сравненія помѣщаемъ здѣсь еще соотвѣтствующія цифры для чистаго Гурьюнъ-бальзама по Dieterich'у:

кислотное число	эѳирное число	число омыливанія.
7,4	11,2	18,6
6,5	10,3	16,8
6,5	10,3	16,8

6) Немного бальзама выпариваютъ, пока послѣ остыванія не получится вязкая масса, которую можно мѣсить между пальцами, и обливаютъ приготовленный изъ этой массы шарикъ, въ горошину величиною, въ пробиркѣ 3 — 4 ссм. нефтянаго эѳира. Смола распускается и пристаетъ столь сильно ко дну пробирки, что не отдѣляется болѣе при взбалтываніи, если бальзамъ былъ чистъ. Если въ немъ находится не менѣе $^1/_5$ канифоли, то осадокъ съ легкостью отдѣляется отъ стѣнокъ пробирки.

7) Обливаютъ 2 g. копаивой смолы 20 g. 70%-спирта и оставляютъ въ теченіе 1 часа при обыкновенной температурѣ, иногда взбалтывая, затѣмъ фильтруютъ и впускаютъ въ фильтратъ въ продолженіе $^1/_2$ часа равномѣрную струю просушенаго надъ хлористымъ кальціемъ хлористоводороднаго газа; не должно выдѣлиться желтой смолы, указывающей на присутствіе канифоли.

8) Скипидаръ кипитъ при 160—170°, копайское масло при 230 — 260°. Этими цифрами можно пользоваться при опредѣленіи примѣси скипидара.

Повторяемъ здѣсь вкратцѣ еще разъ всѣ способы изслѣдованія:

1) Жирное масло опредѣляется по способу 1) и 4). Примѣсь жирныхъ маслъ очень рѣдко наблюдается.

2) Канифоль: способъ 1), 3), 6) и 7). Рѣшающее значеніе могутъ имѣть 6) и 7). Болѣе значительныя количества канифоли узнаются запахомъ при нагрѣваніи бальзама.

3) Терпентинъ: способы 3) и 6). Сверхъ того опредѣляются не очень малыя количества запахомъ при нагрѣваніи бальзама.

4) Гурьюнъ-бальзамъ: способы 1), 2), и 5). Рѣшающее значеніе имѣютъ 5) и, съ указанными выше ограниченіями, способъ 2). Какъ уже сказано, обыкновенно подмѣшиваютъ Гурьюнъ-бальзамъ, или вѣрнѣе, масло Гурьюнъ-бальзама вмѣстѣ съ канифолью.

Сохраненіе и фармацевтическое примѣненіе. Копайскій бальзамъ сохраняется, ради содержанія въ немъ эѳирнаго масла, въ хорошо закупоренныхъ стклянкахъ, въ темномъ мѣстѣ, въ аптекѣ, въ фарфоровомъ вставномъ сосудѣ. Для закупориванія штанглаза въ аптекѣ употребляютъ стеклянную пробку съ вырѣзкою на боку, дающую возможность бальзаму, оставшемуся при отпускѣ въ горлышкѣ стклянки, протекать безпрепятственно обратно (рис. 79 и 80). Гдѣ не имѣется вставнаго сосуда, горлышко и пробку штанглаза покрываютъ стеклянною банкою. Фармацевтическая обработка бальзама иногда встрѣчаетъ различныя затрудненія: для приготовленія пилюльной массы сплавляютъ 2 ч. бальзама и 1 ч. воска; остывшая масса легко перерабатывается на пилюли. Или по способу Kirchmann'a приготовляютъ lege artis изъ бальзама и Gummi arabicum эмульсію, къ послѣдней прибав-

Рис. 79.

Рис. 80.

Стеклянныя пробки для штанглаза съ копайскимъ бальзамомъ.

ляютъ $^1/_{10}$ ея вѣса Magnesia usta и оставляютъ на 12 часовъ въ покоѣ. Въ продолженіе такого времени эмульсія принимаетъ консистенцію мази, къ послѣдней прибавляютъ немного буры, при чемъ масса скоро застываетъ до консистенціи пилюльной массы. — Во многоупотребляемыхъ и приготовленныхъ исключительно фабричнымъ способомъ желатиновыхъ капсуляхъ съ копайскимъ бальзамомъ была найдена въ Германіи примѣсь льнянаго масла, у насъ же, должно замѣтить, до сихъ поръ подобная фальсификація не наблюдалась. Для приготовленія порошкообразнаго копайскаго бальзама Corles порошкуетъ 150 g. копайской смолы и сплавляетъ при осторожномъ нагрѣваніи съ 200 g. копайскаго бальзама, затѣмъ примѣшиваетъ тщательно 100 g. Magnesia usta и послѣ остыванія превращаетъ въ порошокъ.

Слѣдуетъ пріучить себя, обтирать спиртомъ штанглазъ съ копайскимъ бальзамомъ, всякій разъ послѣ употребленія; этимъ будетъ достигнуто то преимущество, что всегда можно пользоваться чистымъ сосудомъ.

Примѣненіе. Дѣйствіе копайскаго бальзама очень сходно съ дѣйствіемъ терпентина, но менѣе раздражительно и возбуждающе. Онъ усиливаетъ дѣятельность кожи и мочеваго аппарата и поддерживаетъ отдѣленія слизистыхъ оболочекъ. Для улучшенія вкуса прибавляютъ хлороформъ (1%) или кофе. Его даютъ при хроническихъ катаррахъ легкихъ, при мочевыхъ камняхъ, но особенно при трипперѣ.

Въ техникѣ онъ часто употребляется для приготовленія лаковъ и политуръ, которые въ присутствіи его дѣлаются болѣе эластичными и не трескаются. — Смолы бальзама сильно раздражаютъ кишечный каналъ, повторныя дозы по 5 g. могутъ вызывать сильные поносы съ рвотою, альбуминурію и пр. По 0,8 g. три раза въ день смолы рекомендуются, какъ потогонныя.

Эѳирное масло (Oleum Balsami Copaivae aethereum) раньше часто рекомендовали отъ триппера, но по изслѣдованіямъ Bernatzik'a оно не имѣетъ никакихъ преимуществъ передъ бальзамомъ.

---

99. Balsamum Peruvianum.

Balsamum Indicum nigrum. Перуанскій бальзамъ. Perubalsam. Baume de Pérou. Balsam of Peru.

Исторія. Въ 1565 г. описываетъ Monardes впервые перуанскій бальзамъ; онъ приводитъ 2 сорта, отличающихся одинъ отъ другаго способомъ ихъ добыванія: первый, какъ вытекающій добровольно изъ надрѣзовъ въ коркѣ, а другой, получаемый вывариваніемъ дерева и вѣтвей. Въ 1576 году Garcia de Palacio сообщаетъ способъ полученія бальзама, мало отличающійся отъ употребляемаго въ наше время. Такъ какъ католики въ Америкѣ были лишены возможности, для церковныхъ надобностей, предписанныхъ религіозными обрядами, пользоваться настоящимъ бальзамомъ (отъ Balsamodendron gileadense Kth.), то папа Пій V, изданной имъ въ 1571 г. буллою, разрѣшилъ употреблять, вмѣсто перваго, перуанскій бальзамъ. Въ изданной въ 1582 г. въ Вормсѣ аптекарской таксѣ перуанскій бальзамъ помѣщенъ уже подъ своимъ теперешнимъ именемъ.

Происхожденіе и добываніе. Перуанскій бальзамъ получается отъ Toluifera Pereirae Baillon (Myrospermum Pereirae Royle, Myroxylon Pereirae Klotsch), сем. Leguminosae, отдѣлъ Sophoreae, представляющаго дерево, вышиною до 18 метровъ, съ относительно короткимъ стволомъ. Листья состоятъ изъ 7—11 непарноперистыхъ

листковъ. Соцвѣтіе образуетъ 15—17 cm. длинную кисть, чашечка имѣетъ видъ неглубокаго бокала, вѣнчикъ желтоватый, въ длину 10 cm. въ ширину 3 cm., на брюшной сторонѣ съ широкимъ, кожистымъ краемъ. Желтоватый бобъ находится между 2 обширными, наполненными бальзамомъ, полостями. Baillon считаетъ дерево идентичнымъ съ доставляющимъ толутанскій бальзамъ Toluifera Balsamum Miller, но Flückiger и Hanbury (Pharmacographia) настаиваютъ на самостоятельности двухъ указанныхъ видовъ (рис. 81).

Toluifera Pereirae растетъ на узкой береговой полосѣ между гаванью Acajutla и рѣчкою Comalapa въ Санъ-Сальвадорской

Рис. 81. Toluifera Pereirae Baill. Вѣтвь цвѣтущаго дерева съ 2 стручками (по Köhler, Medicinalpflanzen).

республикѣ. Данная мѣстность по этому называется бальзамнымъ берегомъ „Costa del Balsamo“. Добываніе бальзама производится туземцами, поселянами 9 индѣйскихъ деревень.

Въ ноябрѣ или декабрѣ мѣсяцахъ индѣйцы колотятъ тупымъ орудіемъ кору дерева въ различныхъ мѣстахъ, пока кора не сдѣлается мягкою и можетъ быть снята съ легкостью. Вытекающій при этомъ бальзамъ собирается тряпками. Черезъ 5—6 дней мѣста обжигаются факелями, съ нихъ удаляется кора клочьями и выдѣляющійся снова въ обильномъ количествѣ бальзамъ собирается такимъ же образомъ съ помощью тряпокъ. Тряпки вывариваются въ глиняныхъ сосудахъ съ водою, выжимаются и

поступаютъ снова въ употребленіе. Одно дерево можетъ давать бальзамъ въ теченіе 30 лѣтъ и болѣе, если ему по временамъ даютъ немного отдыху, замазывая поврежденныя мѣста глиною. 100 деревьевъ даютъ ежегодно до 250 килограммовъ бальзама. Въ указанной выше мѣстности были въ употребленіи около 8000 деревьевъ, изъ которыхъ половина находилась внѣ дѣйствія.

Рядомъ съ этимъ, получаемымъ при помощи тряпокъ бальзамомъ (Balsamo de trápo), добывается еще бальзамъ вываріваніемъ корки съ водою (Balsamo de cascaro или Tacuasonte). Полученный послѣднимъ способомъ бальзамъ болѣе низкаго свойства, чѣмъ первый; оба сорта смѣшиваются по этому вмѣстѣ. Этотъ простой, сѣро-зеленаго или грязно-желтоватаго цвѣта, бальзамъ подвергается въ вывозныхъ гаваняхъ Acajutla и La Libertad предварительной очисткѣ, какъ сообщаютъ Gehe и Comp.; при этомъ ему даютъ остыть въ желѣзныхъ ящикахъ и затѣмъ нагрѣваютъ въ желѣзныхъ котлахъ, снимая пѣну. Бальзамъ принимаетъ уже передъ кипяченіемъ красивый бурый цвѣтъ. Въ своей родинѣ онъ имѣетъ названіе „Balsamo negro“, во время испанскаго владычества его перевозили въ Callao въ Перу (откуда его названіе) и отсюда черезъ панамскій перешеекъ и далѣе въ Европу.

Образованіе бальзама въ корѣ еще не выяснено. Tschirch нашелъ въ первичной корѣ длинные шизогенные масляные ходы. По Flückiger'y, кора и дерево совершенно лишены аромата. Выступающую добровольно изъ ствола смолу Attfield нашелъ свободною отъ коричной кислоты, безъ запаха. Получаемая, будто, надрѣзами въ деревѣ, ароматная смола еще не изслѣдована. Можно предполагать, что бальзамъ, въ такомъ видѣ, какъ онъ поступаетъ въ продажу, образуется только при прижиганіи дерева, по крайней мѣрѣ, вытекающій передъ обжиганіемъ бальзамъ имѣетъ видъ свѣтлой и мутной жидкости.

По Andrée можетъ быть, что толутанскій и перуанскій бальзамы производятся однимъ и тѣмъ же деревомъ и что первый представляетъ вытекающій добровольно изъ надрѣзовъ сокъ, а перуанскій бальзамъ, какъ уже сказано, получается обжиганіемъ, вываріваніемъ и т. д. (ср. выше приведенный взглядъ Baillon'a объ идентичности двухъ растеній). — Получаемый изъ плодовъ бальзамъ (Bals. Peruvianum album) имѣетъ желтоватый цвѣтъ и дѣлается со временемъ кристаллическимъ. Онъ содержитъ кумаринъ.

Съ 1861 года дерево, доставляющее перуанскій бальзамъ, культивируется не безъ успѣха на островѣ Цейлонѣ.

Продажный товаръ. Перуанскій бмльзамъ поступаетъ въ продажу въ жестяныхъ сосудахъ, рѣже въ оплетенныхъ или обшитыхъ кожею, зеленыхъ глиняныхъ кувшинахъ. Главною гаванью ввоза въ Европу представлялъ раньше Лондонъ, теперь Гамбургъ. Относительно небольшой объемъ производства, высокая цѣна и физическія свойства перуанскаго бальзама естественно вызываютъ фальсификацію, которая производится прямо фабричнымъ образомъ. Въ виду этого требуется крайняя осторожность при покупкѣ его, каковая производится только изъ достовѣрнаго источника.

Balsamo del Perú называетъ испанская фармакопея твердую и сухую смолу, сходную съ толутанскимъ бальзамомъ, получаемую отъ Myrospermum peruiferum D. C. Въ Бразиліи получается отъ Myrocarpus frondosus Allemao продуктъ, похожій на перуанскій бальзамъ. Всѣ эти бальзамы, равно какъ и получаемый изъ плодовъ бальзамнаго дерева, въ торговлю не поступаютъ.

Свойства. Перуанскій бальзамъ представляетъ собою сиропообразную, чернобурую (но всегда съ красноватымъ оттѣнкомъ), въ тонкихъ слояхъ прозрачную жидкость, на ощупь какъ бы жирную, но отнюдь не вязкую, не тягучую и не высыхающую на воздухѣ, кислой реакціи (100 ч. бальзама насыщаютъ 6—8 ч. кристаллической угленатріевой соли). Вкусъ вначалѣ мягокъ, въ глоткѣ жгучій, острый, горьковато-пряный. Запахъ пріятный, напоминающій ваниль. При продолжительномъ стояніи на открытомъ воздухѣ перуанскій бальзамъ немного сгущается, но не выдѣляетъ кристалловъ. Удѣльный вѣсъ 1,135—1,145.

Установленіе уд. вѣса имѣетъ большое значеніе при опредѣленіи доброкачественности бальзама, оно производится лучше всего въ 10 граммовой стклянкѣ съ стекляною пробкою, которая снабжена съ боку вырѣзкою. Почти всѣ употребляемыя для подмѣшиванія средства понижаютъ

уд. вѣсъ бальзама. Но не слѣдуетъ упускать изъ виду, что уд. вѣсъ чистаго бальзама также колеблется въ довольно значительныхъ размѣрахъ. Извѣстно, что раньше перуанскій бальзамъ имѣлъ значительно болѣе высокій уд. вѣсъ, чѣмъ теперь. Такъ Mohr въ своемъ комментаріи къ Pharm. Boruss. VI, съ 1848 г. опредѣляетъ уд. вѣсъ перуанскаго бальзама въ 1,15—1,16. Gehe и Comp. объясняютъ это измѣненіемъ способа очищенія бальзама. Во всякомъ случаѣ надо считать сомнительнымъ бальзамъ, уд. вѣсъ котораго ниже 1,135.

При перегонкѣ 10—15 g. бальзама съ 300—400 g. воды не должно получиться никакого эѳирнаго масла.

Послѣднее требованіе фармакопеи, чтобы въ бальзамѣ совершенно отсутствовало эѳирное масло, слишкомъ строго. Grothe (Encyclop. d. Pharm.) сообщаетъ, что нѣкоторые бальзамы, подвергнутые перегонкѣ въ болѣе значительномъ количествѣ, всегда даютъ нѣсколько капель эѳирнаго масла. Gehe и Comp. предполагаютъ, что подобный бальзамъ былъ менѣе сильно нагрѣтъ при очищеніи. Schimmel и Comp. нашли въ перуанскомъ бальзамѣ 0,4% масла. Эѳирное масло состоитъ преимущественно изъ бензиловаго эѳира коричной кислоты, циннамиловаго эѳира коричной кислоты и бензиловаго эѳира бензойной кислоты.

Перуанскій бальзамъ смѣшивается во всѣхъ отношеніяхъ съ хлороформомъ и безводнымъ спиртомъ. Онъ легко растворяется въ 95%-спиртѣ, крѣпкой уксусной кислотѣ, безводномъ ацетонѣ, амиловомъ спиртѣ и въ смѣси спирта съ эѳиромъ. Съ равнымъ объемомъ 90%-спирта получается прозрачный растворъ, при дальнѣйшемъ прибавленіи послѣдняго смѣсь мутнѣетъ и, послѣ продолжительнаго стоянія, образуетъ незначительный осадокъ. Въ эѳирѣ, бензинѣ, нефтяномъ эѳирѣ растворяется только одинъ циннамеинъ. Въ жирныхъ маслахъ онъ только отчасти растворяется. Въ него можно помѣстить касторовое масло до 15%, не вызывая мути. Въ водѣ онъ не растворяется, но теплая вода принимаетъ при взбалтываніи его запахъ и извлекаетъ изъ бальзама коричную кислоту.

Составныя части. Перуанскій бальзамъ состоитъ изъ свободной коричной кислоты, бензиловыхъ эѳировъ, коричной и бензойной кислотъ. Оба эѳира, въ смѣси съ бензиловымъ спиртомъ, образуютъ по Kraut'y (Ann. Chem. u. Pharm. 152. 129) названную циннамеиномъ жидкую часть бальзама, составляющую 60% и болѣе послѣдняго. По Kachler'y (Ber. d. deutsch. Chem. Ges. 1860. 512) циннамеинъ или перуанское масло состоитъ преимущественно изъ бензиловаго эѳира коричной кислоты.

По Delafontaine, перуанскій бальзамъ содержитъ также смолу и стирацинъ, т. е. циннамиловый эѳиръ коричной кислоты. Смола, остающаяся послѣ взбалтыванія бальзама съ сѣроуглеродомъ или нефтянымъ эѳиромъ, безъ запаха и чернаго цвѣта, имѣетъ въ спиртномъ растворѣ кислую реакцію и даетъ при сухой перегонкѣ бензойную кислоту, стиролъ и толуолъ, при сплавленіи съ ѣдкимъ кали—бензойную кислоту и пирокатеховую кислоту. E. Schmidt нашелъ въ бальзамѣ ванилинъ.

Испытаніе. Къ перуанскому бальзаму могутъ быть примѣшаны копайскій бальзамъ, Гурьюнъ-бальзамъ, канадскій бальзамъ, венеціанскій терпентинъ, канифоль, асфальтъ, бензойная смола, толутанскій бальзамъ, стираксъ (послѣдніе 5 въ концентрированномъ спиртномъ растворѣ), смолистое

масло, жирное масло, особенно касторовое, остиндское сантальное масло, спиртъ, эѳирныя масла (послѣдніе въ видѣ растворителей для другихъ веществъ).

Примѣси асфальта и смолистаго масла мало вѣроятны, такъ какъ оба вещества съ перуанскимъ бальзамомъ не смѣшиваются. Также нельзя предполагать примѣси кастороваго масла, потому что подобная смѣсь скоро дѣлается густою. За то представляютъ бензойная смола, толутанскій бальзамъ и стираксъ излюбленныя средства для подмѣшиванія, какъ имѣющія много общаго съ перувіанскимъ бальзамомъ и неизмѣняющія его пріятнаго и характернаго запаха. Остальныя вещества, особенно продукты хвойныхъ растеній, измѣняютъ запахъ бальзама.

При изслѣдованіи вновь полученной партіи бальзама слѣдуетъ, главнымъ образомъ, обращать вниманіе на выше указанныя физическія свойства бальзама. Прежде всего опредѣляется съ точностью удѣльный вѣсъ, всѣ извѣстныя подмѣси понижаютъ послѣдній, только нерастворенный толутанскій бальзамъ и нерастворенная бензойная смола его повышаютъ, но въ присутствіи даже незначительнаго количества бензойной смолы бальзамъ дѣлается вязкимъ. Затѣмъ не лишена значенія консистенція бальзама. Какъ уже сказано выше, бальзамъ не долженъ быть вязокъ, капля не должна при паденіи растягиваться въ нитки и падая даже съ незначительной высоты, сейчасъ-же расплываться. Въ присутствіи толутанскаго бальзама, раствора бензойной смолы, стиракса, копайскаго бальзама, Гурьюнъ-бальзама, и смолъ хвойныхъ растеній бальзамъ дѣлается вязкимъ и растягивается въ нитки. Затѣмъ, всѣ названныя примѣси измѣняютъ цвѣтъ бальзама въ бурый; вкусъ и запахъ заслуживаютъ менѣе вниманія, такъ какъ опредѣленіе послѣднихъ почти всецѣло зависитъ отъ индивидуальныхъ способностей изслѣдующаго, но копайскій бальзамъ, терпентины и эѳирныя масла легко опредѣляются вкусомъ.

Изъ спеціальныхъ реакцій фармакопея предписываетъ слѣдующія:

1) Испытаніе нефтянымъ бензиномъ и азотною кислотою по Hager'у. Въ пробирку помѣщаютъ 1 g. перуанскаго бальзама, 5 g. нефтянаго бензина, сильно взбалтываютъ и сейчасъ-же сливаютъ жидкость. Къ стѣнкамъ пробирки пристала бурая, вязкая масса, которая сплывается только черезъ 1—2 минуты. Если масса сплывается сейчасъ-же, то бальзамъ содержитъ посторонніе примѣси. Нефтяной эѳиръ долженъ быть прозраченъ; если въ немъ плаваютъ частицы указанной смолы, то его фильтруютъ сквозь бумагу или вату. Онъ долженъ быть почти безцвѣтенъ, или немного желтоватъ, если же онъ имѣетъ желтый цвѣтъ, или образуетъ муть или осадокъ, то бальзамъ не чистъ. Нефтяной бензинъ выпаривается въ водяной банѣ. Значительныя примѣси терпентина, стиракса и копайскаго бальзама опредѣляются въ остаткѣ запахомъ. — Послѣ остыванія помѣщаютъ на остатокъ 5 капель азотной кислоты уд. в. 1,30; при слабомъ нагрѣваніи онъ долженъ окрашиваться въ желтый цвѣтъ. Голубое или сине-зеленое окрашиваніе указываетъ на примѣси стиракса, терпентина, канифоли и копайскаго бальзама. Если въ бальзамѣ находится только 5% стиракса или 2% копайскаго бальзама, то получается голубое окрашиваніе, переходящее постепенно въ зеленое и, наконецъ, въ желтобурое. Терпентинъ и копайскій бальзамъ вызываютъ ту же окраску, но менѣе интенсивно.

Описанную пробу можно считать самою точною и чувствительною. Ее упрекнули даже въ чрезмѣрной чувствительности, такъ какъ даже чистые сорта перуанскаго бальзама ее, будто, не выдерживаютъ. Но многочисленными опытами, произведенными преимущественно Vulpius, Wimmel и Oberdörfer'омъ, было доказано, что существуетъ достаточно сортовъ бальзама, вполнѣ выдерживающихъ пробу.

2) Испытаніе амміакомъ по Grote. Въ не очень узкой пробиркѣ взбалтываютъ 10 капель перуанскаго бальзама съ 3 ccm. ѣдкаго амміака не менѣе одной минуты. Получается буроватая, жидкая смѣсь, появляющаяся въ началѣ незначительная пѣна скоро исчезаетъ и жидкость не желатинируетъ даже при продолжительномъ стояніи. Въ присутствіи канифоли получается бурая эмульсія, покрытая густою пѣною и желатинирующая черезъ извѣстное время. Желатинированіе происходитъ въ присутствіи 5% канифоли только черезъ нѣсколько часовъ, при 20% уже черезъ 15 минутъ. Плотность и высота пѣны также находятся въ зависимости отъ количества присутствующей канифоли. Отношеніе къ канифоли и остальнымъ смоламъ хвойныхъ, равно какъ и къ другимъ смолистымъ кислотамъ, обусловливается способностью амміака, образовать съ ними сильно пѣнящіяся мыла. Перуанскій бальзамъ, образующій пѣну вышиною въ 2 cm. и болѣе, во всякомъ случаѣ надо считать сомнительнымъ.

Schlickum видоизмѣнилъ описанную пробу слѣдующимъ образомъ: 1 ч. бальзама растворяютъ въ 3 ч. эѳира и 2 ч. ѣдкаго амміака и сильно взбалтываютъ, жидкость должна скоро раздѣлиться на 2 слоя, изъ которыхъ нижній слой отдѣляется при помощи раздѣлительной воронки, подкисляется уксусною кислотою и нагрѣвается до кипѣнія. Если при этомъ выдѣляется смолистая масса, то имѣется дѣло съ подмѣсью канифоли или копайскаго бальзама. При значительномъ количествѣ очищеннаго стиракса (50%) смѣсь не раздѣляется; если послѣдній имѣется въ меньшемъ количествѣ, то, хотя и происходитъ раздѣленіе, но въ эѳирномъ растворѣ плаваютъ студенистыя частицы.

3) Проба съ сѣрною кислотою по Ule. 20 капель испытуемаго бальзама смѣшиваютъ съ 40 каплями крѣпкой сѣрной кислоты, при чемъ образуется вязкая, темно-красная масса, по промываніи которой холодною водою остается хрупкое, смолистое вещество. Если же эта масса окажется липкою и маркою, то въ испытуемомъ бальзамѣ заключается жирное масло.—Необходимо, придерживаться при этомъ указанной въ фармакопеѣ пропорціи. При употребленіи бо́льшаго количества бальзама Schlickum наблюдалъ даже при чистомъ бальзамѣ образованіе пѣны и выдѣленіе сѣрнистой кислоты, отъ появленія подобныхъ реакцій при употребленіи указаннаго въ фармакопеѣ количества можно заключить о примѣси копайскаго бальзама.

Полученное съ чистымъ бальзамомъ смолистое вещество имѣетъ черный цвѣтъ, иногда по поверхности фіолетовый и въ очень тонкихъ слояхъ красный. Въ присутствіи стиракса остатокъ имѣетъ въ тонкихъ слояхъ красно-бурый цвѣтъ.

4) При перегонкѣ 10—15 g. бальзама съ 300—400 g. воды, не должно получиться никакого эѳирнаго масла, а такъ же и винаго спирта. Относительно присутствія эѳирнаго масла надо повторить выше сказанное, что слѣды эѳирнаго масла иногда находятся даже въ безусловно хорошемъ перуанскомъ бальзамѣ.—Для открытія спирта,

нѣсколько капель перегнанной жидкости взбалтываютъ съ 3 каплями раствора ѣдкаго кали, прибавляютъ 5 капель воднаго раствора іода съ іодистымъ каліемъ и нагрѣваютъ, послѣ чего образуется желтый, кристаллическій осадокъ іодоформа.

Спиртъ опредѣляется еще тѣмъ, что нѣсколько граммовъ бальзама вливаютъ въ пробирку, стараясь не запачкать стѣнки пробирки, затѣмъ помѣщаютъ въ пробирку зернышко фуксина, приблизительно 1 cm. надъ бальзамомъ и нагрѣваютъ осторожно. Улетучивающійся при этомъ спиртъ растворяетъ фуксинъ въ красный цвѣтъ.

5) Подъ микроскопомъ бальзамъ, даже долгое время послѣ намазыванія на предметное стеклышко, долженъ обнаруживать полное отсутствіе какихъ либо кристалловъ, которые указывали бы на примѣсь къ нему жидкаго стиракса или толутанскаго бальзама.

Кромѣ предписанныхъ въ фармакопеѣ испытаній можно рекомендовать еще слѣдующія реакціи.

6) Испытаніе сѣроуглеродомъ. При обработкѣ сѣроуглеродомъ перуанскій бальзамъ оставляетъ 11—16% смолы. Стираксъ, экстрактъ канифоли (сгущенный спиртный растворъ), копайскій бальзамъ, касторовое масло растворяются вполнѣ, такъ что количество смолы, не достигающее 11%, можетъ вызвать подозрѣніе, бензойный экстрактъ (спиртный растворъ бензойной смолы) оставляетъ 60% смолы, количество остатка, превышающее 16%, слѣдовательно, должно обратить вниманіе на бензойную смолу. — Если слитый съ остатка сѣроуглеродъ флуоресцируетъ, то можетъ быть примѣшанъ Гурьюнъ-бальзамъ, а можетъ быть, и копайскій бальзамъ.

7) Опредѣленіе кислотнаго, эѳирнаго чиселъ и числа омыливанія по Kremel и Dieterich'у (см. Balsamum Copaivae).

Изъ цѣлаго ряда опытовъ опредѣляютъ Gehe и Comp. (Handelsbericht, апрѣль 1887)

	кислотное число	эѳирное число	число омыливанія
минимумъ	17,74	212,70	240,50
максимумъ	36,70	258,83	285,10
въ среднемъ	27,01	232,49	254,24

Значитъ, низшею цифрою омыливанія слѣдуетъ принимать 240. Бальзамы, не достигающіе послѣдней цифры, оказались сомнительными и въ другихъ отношеніяхъ. Такъ какъ темный цвѣтъ спиртнаго раствора бальзама не допускаетъ опредѣленія начала окрашиванія при прибавленіи раствора ѣдкаго кали, то спиртный растворъ разбавляютъ водою до полученія молочнообразной жидкости и окончаніе реакціи проявляютъ, вызывая образованіе красныхъ колецъ на поверхности жидкости. Разумѣется, что не слѣдуетъ забывать, что даже въ началѣ работы, въ томъ мѣстѣ, гдѣ растворъ ѣдкаго кали падаетъ въ жидкость, появляется красное окрашиваніе, но послѣднее при взбалтываніи сейчасъ-же исчезаетъ. Окончаніе реакціи опредѣляется тѣмъ легче, если прибавить немного больше раствора фенолфталеина (1—2 ccm.).

8) Испытаніе окисью кальція по Flückiger'у, помѣщенное въ германскую фармакопею. 2 ч. перуанскаго бальзама растираютъ въ водяной банѣ вмѣстѣ съ 1 g. гидрата окиси кальція; смѣсь при этомъ не должна дѣлаться твердою, т. е. она не должна принимать такой консистенціи, при которой легко превращается въ порошокъ. Этимъ способомъ можно доказывать присутствіе толутанскаго бальзама, прибавляемаго къ перуанскому въ чистомъ видѣ или въ смѣси съ касторовымъ масломъ, доказать которыя довольно затруднительно вслѣдствіе ихъ сходства (см. выше). — При этомъ должно обратить вниманіе на слѣдующее: канифоль, стираксъ, бензойная смола и толутанскій бальзамъ, прибавляемые къ бальзаму въ чистомъ видѣ, т. е. не въ концентрированномъ спиртномъ растворѣ, даютъ очень медленно застывающую смѣсь, въ присутствіи 10% толутанскаго бальзама Grote нашелъ смѣсь черезъ 24 часа еще такъ же мягкою, какъ при смѣшиваніи. Иное дѣло, если указанныя вещества прибавлены въ спиртномъ растворѣ, какъ это обыкновенно дѣлается, застываніе совершается въ такомъ случаѣ очень скоро, при 10% толутанскаго бальзама, напр., въ $^1/_2$ часа. Поэтому рекомендуется, прежде чѣмъ прибавлять известь, бальзамъ смѣшивать спиртомъ (2 g. на 1 g. бальзама).

При нагрѣваніи смѣси бальзама съ ѣдкой известью, до удаленія всѣхъ летучихъ веществъ, и дальнѣйшемъ нагрѣваніи, до начинающагося обугливанія остатка, не должно ощущаться запаха горючаго жира, указывающаго на присутствіе жирныхъ маслъ.

Сохраненіе и фармацевтическое примѣненіе. Здѣсь можно только повторить то, что было уже сказано при копайскомъ бальзамѣ.

Примѣненіе. Перуанскій бальзамъ употребляется при воспаленіяхъ слизистой оболочки по 0,2 до 1 g. въ пилюляхъ и эмульсіяхъ, наружно преимущественно при чесоткѣ. Очень распространено его примѣненіе, какъ дешевый суррогатъ ванили въ шоколадѣ и т. п., но и здѣсь онъ съ успѣхомъ замѣняется искусственнымъ ванилиномъ и приготовляемымъ изъ послѣдняго циннаменномъ.

---

*100. Benzinum Petrolei.

Нефтяной бензинъ. Petroleumbenzin. Benzin. Essence de pétrole. Naphte de pétrole. Benzine. Pétroleine. Sherwood-oil.

Общія замѣчанія. Нефть встрѣчается въ Россіи, на Апшеронскомъ полуостровѣ около Баку, въ Индіи, Галиціи, Америкѣ—преимущественно въ Пенсильваніи и Канадѣ. Ее добываютъ въ большихъ количествахъ, проводя въ такихъ мѣстахъ, гдѣ замѣчаются слѣды нефти, колодцы или глубокія буровыя скважины; изъ послѣднихъ она иногда выбрасывается фонтанами, достигающими высоты около 100 метровъ и сопровождаемыя соленою водою и различными газами (болотнымъ CH_4 и др.).

Смотря по мѣстонахожденію различаютъ главнымъ образомъ два сорта нефти: американскую и кавказскую. Въ американской нефти преобладаютъ углеводороды предѣльнаго ряда, формулы $C_n H_{2n+2}$, начиная съ метана до наиболѣе богатыхъ углеродомъ представителей жирнаго ряда. Кавказская же, особенно добываемая около Баку, нефть содержитъ по изслѣдованіямъ Бейльштейна и Курбатова, затѣмъ Марковникова и Оглоблина и другихъ, преимущественно углеводороды формулы $C_n H_{2n}$, которымъ Марковниковъ предлагаетъ дать названіе нафтеновъ. Эти соединенія, изомерныя съ углеводородами этиленоваго ряда (такъ наз. олефинами), принимаются какъ гидрогенизированные ароматическіе углеводороды, т. е. образующіеся присоединеніемъ водорода къ производнымъ бензольнаго ряда. Поэтому напр., углеводородъ $C_6 H_{12}$ бакинской нефти представляетъ гексагидробензолъ $C_6 H_6 . H_6$, углеводородъ $C_7 H_{14} =$ гексагидротолуолъ $C_7 H_8 . H_6$, углеводородъ $C_8 H_{16} =$ гексагидроксилолъ $C_8 H_{10} . H_6$ и т. д.

Перегоняющаяся при болѣе низкой температурѣ часть бакинской нефти содержитъ по изслѣдованіямъ Менделѣева преимущественно предѣльные углеводороды (равно какъ американская), кипящіе начиная отъ 0° [1]), а именно: $C_4 H_{10}$ и $C_5 H_{12}$ (кипитъ при 30°), $C_6 H_{14}$ (кипитъ при 62°). При повышеніи температуры кипѣнія, начиная отъ 65°, разница между бакинской и американской нефтью дѣлается очевидною. Вещества, кипящія отъ 80 — 100°, по удѣльному вѣсу приближаются къ выше приведеннымъ гидрогенизированнымъ ароматическимъ углеводородамъ.

Для наглядности приводимъ здѣсь перечень названій отдѣльныхъ продуктовъ, получаемыхъ при дробной перегонкѣ сырой нефти. Названія эти, особенно для низкокипящихъ частей нефти, имѣютъ только условное значеніе, какъ произвольныя. При опредѣленіи извѣстнаго продукта обращаютъ вниманіе преимущественно на его удѣльный вѣсъ и температуру кипѣнія.

а) Легкія масла, кипящія ниже 110° и имѣющія уд. вѣсъ ниже 0,700.

1) **Риголенъ,** сгущаемый въ искусственной охлаждающей смѣси. Т. к. 18,3°; уд. в. 0,600. Употребляется иногда для анэстезированія.

2) **Нефтяной эѳиръ,** кероселенъ, газовый эѳиръ, риголенъ, Sherwood-oil. Т. к. 40 — 70°; уд. в. 0,650 — 0,660. Для

[1]) Газообразные продукты, начиная отъ CH_4, сопровождающіе нефть, улетучиваются при выходѣ изъ земли, какъ уже было сказано.

растворенія жирныхъ маслъ и каучука, для анэстезированія и замораживанія при приготовленіи льда.

3) **Газолинъ,** газоленъ, канадолъ, неолинъ. Т. к. 70,90°; уд. в. 0,660—0,690. Для извлеченія масла изъ сѣмянъ, освобожденія шерсти отъ жира, приготовленія свѣтильнаго газа.

4) **Бензинъ,** нафта, Safety-oil, Danforth's-oil. Т. к. 80 — 110°; уд. в. 0,690 — 0,700. Для вывода пятенъ и для отопленія, для горѣнія въ бензиновыхъ кухняхъ.

b) Освѣтительныя масла, кипящія между 110 — 300°, съ уд. вѣсомъ отъ 0,700 — 865.

5) **Лигроинъ.** Т. к. 110 — 130°; уд. в. 0,710 — 0,730. Для горѣнія въ особо устроенныхъ лампахъ и для полученія свѣтильнаго газа.

6) **Керосинъ,** Burning-oil, керосенъ, Petroleum, Oleophine, Standard-oil. Т. к. 130—250°; уд. в. 0,780—0,840. Послѣдній содержитъ уже углеводороды съ C_9, C_{10}, C_{11} и т. д. и употребляется общеизвѣстнымъ способомъ для освѣщенія.

7) **Пиронафтъ.** Т. к. 250—300; уд. в. 0,850 — 0,865. Перегоняется безъ разложенія только при помощи перегрѣтыхъ водяныхъ паровъ, какъ и всѣ послѣдующіе.

Смѣсь пиронафта съ керосиномъ даетъ бакуоль, пригодный для горѣнія въ особо устроенныхъ лампахъ.

c) Нефтяные остатки, содержащіе такъ называемыя

8) **Тяжелыя масла** съ точкою кипѣнія выше 300° и удѣльнымъ вѣсомъ отъ 0,875 — 0,910. Послѣднія получаются при перегонкѣ съ перегрѣтыми водяными парами различной консистенціи, какъ веретенное, машинное, цилиндровое масло и служитъ для смазки разныхъ машинъ и частей послѣднихъ.

9) **Полустынущее масло,** слѣдующее за тяжелыми маслами, содержитъ составныя части, застывающія при охлажденіи. Въ смѣси съ выше приведенными тяжелыми маслами получаются различной консистенціи смазочныя мази, отличающіяся тѣмъ, что сохраняютъ свою консистенцію при всѣхъ колебаніяхъ температуры.

d) Смолистое вещество (деготь, гудронъ) остается въ кубѣ и при нагрѣваніи перегрѣтыми водяными парами, его разлагающими, даетъ вазелинъ. Послѣ выдѣленія всѣхъ газовъ остается нефтяной коксъ, могущій служить какъ топливо.

Нефть обрабатывается, главнымъ образомъ, для полученія керосина, котораго въ бакинской нефти находится до 35% (въ американской нефти его до 60%) и смазочныхъ маслъ (до 50%, въ американской нефти—до 15%). Остальныя составныя части получаются лишь какъ побочные продукты. Бакинскіе продукты нефти богаче углеродомъ (отчего они горятъ болѣе яркимъ свѣтомъ) и выше удѣльнымъ вѣсомъ, чѣмъ американскіе, получаемые при тѣхъ же температурахъ кипѣнія. По изслѣдованіямъ Бейльштейна и Курбатова нефть другихъ мѣстностей Кавказа имѣетъ другой составъ, чѣмъ бакинская нефть. Парафинъ изъ кавказской нефти получается въ ничтожномъ количествѣ.

Слѣдуетъ замѣтить, что фармакопея предписываетъ употребленіе продукта перегонки нефти. Называемый бензиномъ продуктъ перегонки бураго угля, отличающійся менѣе пріятнымъ запахомъ, изъ медицинскаго употребленія исключается. Наконецъ, не слѣдуетъ смѣшивать съ нефтянымъ бензиномъ называемый въ химіи бензоломъ углеводородъ C_6H_6, получаемый изъ каменноугольнаго дегтя.

Очищеніе нефтянаго бензина. Для химическихъ цѣлей или для улучшенія запаха или для удаленія высококипящихъ частей, образовавшихся при долгомъ стояніи вслѣдствіе окисленія, бензинъ иногда подвергаютъ очищенію. Послѣднее состоитъ въ томъ, что 1 kg. бензина взбалтываютъ съ 50 — 100 g. крѣпкой, чистой или двойнымъ количествомъ англійской сѣрной кислоты, черезъ часъ сливаютъ съ кислоты, взбалтываютъ съ $^1/_{10}$ объема слабаго раствора ѣдкаго натра и ректифицируютъ изъ водяной бани. Нельзя забывать, что въ виду легкой воспламеняемости бензина при этомъ требуется крайняя осторожность.

Свойства. Нефтяной бензинъ представляетъ безцвѣтную, подвижную, летучую, не флуоресцирующую, легко воспламеняющуюся жидкость, свойственнаго запаха, напоминающаго немного керосинъ, и слабо-

эѳирнаго вкуса. Уд. вѣсъ отъ 0,64—0,67. Изъ воздуха нефтяной бензинъ принимаетъ кислородъ и образуетъ соединенія, повышающія его точку кипѣнія и уд. вѣсъ. Послѣднія также служатъ причиною, что старый бензинъ оставляетъ на бумагѣ жирное пятно, не исчезающее въ продолженіе $^1/_2$ или 1 часа, между тѣмъ какъ свѣжій бензинъ улетучивается въ продолженіе 1 минуты. Свѣжій бензинъ перегоняется между 55—75° С., старый отъ 60 до 100° [1]).

Нефтяной бензинъ растворяетъ жирныя и эѳирныя масла, смѣшиваясь съ ними во всѣхъ пропорціяхъ. (Смѣсь съ касторовымъ масломъ, которое съ минеральными маслами вообще не смѣшивается, раздѣляется на 2 слоя съ различнымъ содержаніемъ масла).

Бензинъ растворяется въ 5—6 ч. 90%-спирта, съ безводнымъ спиртомъ смѣшивается во всѣхъ пропорціяхъ. Въ водѣ не растворяется. Даетъ прозрачныя смѣси съ эѳиромъ, хлороформомъ, сѣроуглеродомъ, бензоломъ, амиловымъ спиртомъ. Іодъ растворяется въ бензинѣ карминно-краснымъ цвѣтомъ.

При взбалтываніи съ крѣпкою сѣрною кислотою онъ не смѣшивается и не окрашиваетъ послѣднюю, или окрашиваетъ только въ желтоватый цвѣтъ при взбалтываніи въ продолженіе 2 минутъ.

Бензинъ служитъ растворителемъ для твердыхъ и жидкихъ жировъ, каучука, асфальта, терпентина (послѣдніе растворы не совсѣмъ прозрачны и выдѣляютъ незначительныя хлопья). Канифоль, даммаръ, мастиксъ онъ растворяетъ медленно, и то только отчасти, не растворяетъ копала, шеллака, янтаря.

Розанилинъ, карминъ, индиговая синь нефтянымъ бензиномъ (и другими бензинами) не растворяются. Пикриновая кислота растворяется въ немъ въ самомъ незначительномъ количествѣ, не окрашивая его въ желтый цвѣтъ (бензинъ изъ бураго угля растворяетъ только слѣды пикриновой кислоты, между тѣмъ какъ бензолъ ее очень легко растворяетъ, окрашиваясь въ желтоватый или желтый цвѣтъ. Всѣ бензины растворяютъ салициловую кислоту и фенолфталеинъ.

По своему химическому составу кавказскій нефтяной бензинъ представляетъ смѣсь предѣльныхъ углеводородовъ, преимущественно пентана C_5H_{12} и гексана C_6H_{14} съ непредѣльными соединеніями—нафтенами. Въ американскомъ бензинѣ послѣдніе отсутствуютъ.

Испытаніе. Фармакопея требуетъ, чтобы бензинъ былъ безцвѣтенъ, не флуоресцировалъ, имѣлъ удѣльный вѣсъ 0,64—0,67 и перегонялся между 55—75°. Послѣднее требованіе окажется трудно исполнимымъ изъ выше приведенныхъ причинъ, и то только при такъ наз. у насъ германскомъ бензинѣ (изъ американской нефти). Запахъ не долженъ быть непріятенъ, на что слѣдуетъ обратить вниманіе, такъ какъ бензинъ изъ бураго угля, а также и нѣкоторые сорта кавказскаго бензина отличаются непріятнымъ запахомъ вслѣдствіе присутствующихъ сѣрнистыхъ соединеній. На холодѣ онъ не долженъ замерзать, чѣмъ онъ

[1]) При изслѣдованіи пробы русскаго бензина, отличающейся хорошимъ запахомъ, Кальнингъ нашелъ уд. вѣсъ 0,723 при 15°. При дробной перегонкѣ, начинающейся уже при 40°, получилось между 40 и 70° С. 30,25%, между 70—90° С. = 67% и выше 90° = 2,75%. — Изъ этого видно, что цифры фармакопеи относятся къ бензину изъ американской нефти, отличающейся въ нѣкоторыхъ отношеніяхъ отъ кавказскаго продукта (см. выше).

отличается отъ бензола, который при 0° застываетъ въ кристаллы, плавящіеся при + 6°.

При взбалтываніи 2 ч. бензина съ остывшею смѣсью, состоящею изъ 1 ч. крѣпкой сѣрной кислоты и 4 ч. дымящейся азотной, не должно происходить бураго окрашиванія жидкости и, по разбавленіи водою, ощущаться горько-миндальнаго запаха.

Приведенная реакція, имѣющая цѣлью опредѣлить присутствіе бензола, требуетъ объясненія. При дѣйствіи бензола на дымящуюся азотную кислоту (сѣрная кислота прибавляется лишь для связыванія освободившейся воды) образуется отличающійся горькоминдальнымъ запахомъ нитробензолъ (мирбановое масло) $C_6H_6 + HNO_3 = H_2O + C_6H_5NO_2$.

Если имѣется на самомъ дѣлѣ чистый нефтяной бензинъ, то испытаніе совершается очень просто: помѣшивая вливаютъ отвѣшенное количество сѣрной кислоты въ отвѣшенную азотную кислоту, прибавляютъ послѣ остыванія указанное количество нефтянаго бензина и взбалтываютъ. Испытаніе можно произвести въ стклянкѣ съ притертою пробкою. Такъ какъ нефтяной бензинъ въ химическомъ отношеніи состоитъ, главнымъ образомъ, изъ предѣльныхъ углеводородовъ, то не можетъ произойти реакція. Смѣсь сѣрной кислоты съ дымящеюся азотною всегда имѣетъ желтоватый цвѣтъ, который и останется при взбалтываніи съ бензиномъ. Онъ только не долженъ сдѣлаться болѣе интенсивнымъ.

Иное дѣло, если подвергается испытанію бензинъ, содержащій бензолъ. При смѣшиваніи послѣдняго въ выше указанной пропорціи можно подвергаться пренепріятнымъ приключеніямъ вслѣдствіе появленія бурной реакціи. Въ виду этого совѣтуется, предписанное количество испытуемаго бензина прибавлять каплями въ остывшую кислотную смѣсь и реакцію произвести въ пробиркѣ.

Для испытанія на бензинъ изъ каменнаго и бураго углей нагрѣваютъ смѣсь изъ 4 ccm. бензина, 1 ccm. спиртнаго раствора амміака и 10 капель раствора азотносеребряной соли нагрѣваніемъ въ стаканѣ съ горячею водою въ продолженіе нѣсколько минутъ до кипѣнія. При этомъ не должно образовываться чернаго окрашиванія жидкости отъ образовавшагося сѣрнистаго серебра. Указанные бензины всегда содержатъ сѣрнистыя соединенія, что было замѣчено также въ нѣкоторыхъ сортахъ бензина изъ кавказскаго нефти.

Дѣйствіе и примѣненіе. При пульверизаціи нефтяной бензинъ анэстезируетъ кожу и производитъ на ней чувство холода. При вдыханіи въ парообразномъ состояніи онъ вызываетъ сонъ и безчувственность, даже опьяненіе.

Бензинъ употребляется наружно, какъ анэстезирующее, посредствомъ пульверизатора (Simpson), въ смѣси съ жирными маслами для втиранія при ревматическихъ болѣхъ (Wunderlich).

Техническое примѣненіе нефтянаго бензина самое разностороннее. Онъ употребляется для удаленія пятенъ, для растворенія жировъ и жирныхъ маслъ. Можно рекомендовать его для истребленія мелкихъ животныхъ, насѣкомыхъ (моли), клоповъ, червей. Но при этомъ нельзя упускать изъ виду воспламеняемость бензина. Слѣдуетъ всегда снабжать сигнатурою осторожно! беречь отъ огня! сосуды, отпускаемые съ бензиномъ, какъ въ рецептурѣ, такъ и въ ручной продажѣ.

*101. Bismutum salicylicum basicum.

Salicylas Bismuti s. bismuticus basicus. Основная салициловисмутовая соль. Салицилокислая окись висмута. Salicylsaures Wismuth. Wismuthsalicylat.

Исторія. Jaillet и Ragouzi впервые сообщили способъ приготовленія препарата, который ввели въ медицинское употребленіе Vulpian и затѣмъ Solger въ Германіи.

Приготовленіе. Весьма трудно получить соли висмута съ салициловою кислотою, имѣющія всегда одинаковый составъ, и то только при наблюденіи опредѣленныхъ, всегда одинаковыхъ условій. Всякое отклоненіе отъ установленнаго способа полученія даетъ продуктъ иного состава.

Приготовленію основной салициловисмутовой соли предшествуетъ приготовленіе кислой соли, изъ которой первая получается промываніемъ водою, до исчезновенія въ промывной водѣ реакціи на салициловую кислоту. Поступаютъ слѣдующимъ образомъ:

Къ раствору 20 g. салицилонатріевой соли и 0,5 g. ѣдкаго натра въ 200 g. перегнанной воды медленно прибавляютъ, взбалтывая, 10 g. основной азотновисмутовой соли (Bismutum subnitricum). Эту смѣсь медленно вливаютъ, постоянно помѣшивая, въ 6000 g. теплой (26° C.) перегнанной воды, въ которой растворены 1,5 g. ѣдкаго натра [1]). Если отфильтрованная отъ осадка прозрачная жидкость мутнѣетъ при разбавленіи водою, то ко всей массѣ прибавляютъ еще 1000 — 2000 g. воды. Черезъ 2 часа прозрачная жидкость сливается съ осадка, послѣдній смѣшивается со свѣжимъ количествомъ воды, которая опять сливается; это повторяется до трехъ разъ, для удаленія неразложенной салицилонатріевой соли. Осадокъ представляетъ теперь кислую салициловисмутовую соль, съ формулою $[C_6H_4(OH)COO]_3Bi + 4H_2O$, послѣдняя образуетъ кристаллы въ видѣ безцвѣтныхъ микроскопическихъ призмъ, почти нерастворимые въ водѣ, хотя при взбалтываніи съ водою въ послѣдней получается фіолетовое окрашиваніе съ хлорнымъ желѣзомъ, зависящее отъ салициловой кислоты, а сѣрнистый аммоній даетъ реакцію на висмутъ. Кислотами и щелочами, спиртомъ и высокою температурою соль разлагается. Она содержитъ около 50% окиси висмута Bi_2O_3 и 40% салициловой кислоты.

Для полученія оффициальной основной салициловисмутовой соли $[C_6H_4(OH)COO]_3Bi + Bi_2O_3$ выше указанная кислая соль промывается водою до тѣхъ поръ, пока въ послѣдней съ хлорнымъ желѣзомъ еще получается фіолетовое окрашиваніе отъ салициловой кислоты. Порошокъ собирается и просушивается осторожно между пропускною бумагою при температурѣ, не превышающей 40°.

Свойства. Основная салициловисмутовая соль представляетъ аморфный, желтовато-бѣлый порошокъ, безъ запаха и вкуса, не растворимый въ водѣ, спиртѣ, эѳирѣ, глицеринѣ и хлороформѣ. Послѣдніе не должны давать реакціи на салициловую кислоту послѣ взбалтыванія съ препаратомъ. Въ слабомъ растворѣ хлорнаго желѣза малѣйшее количество основной салициловисмутовой соли производитъ фіолетовое окрашиваніе. Кислоты ее легко разлагаютъ, при чемъ образуются соотвѣтствующія кислоты, основныя соли висмута и свободная салициловая кислота. Соль содержитъ около 63% окиси висмута Bi_2O_3.

---

[1]) Ѣдкій натръ прибавляется съ цѣлью образованія окиси висмута и связыванія освободившейся азотной кислоты.

Испытаніе. Фармакопея требуетъ опредѣленіе въ препаратѣ содержанія не менѣе 60% окиси висмута и отсутствія азотной кислоты, въ видѣ азотновисмутовой соли.

1) Для опредѣленія окиси висмута накаливаютъ 1 g. препарата до обугливанія, затѣмъ остатокъ растворяютъ въ азотной кислотѣ, растворъ выпариваютъ до суха, снова накаливаютъ, смачиваютъ азотною кислотою, до образованія желтой окиси висмута, накаливаютъ и, послѣ остыванія въ эксиккаторѣ, взвѣшиваютъ. При этомъ должно получиться не менѣе 0,6 g. окиси висмута.

2) 0,3 g. препарата и 0,5 g. салицилонатріевой соли смѣшиваютъ въ пробиркѣ съ 5 ccm. воды и впускаютъ осторожно, посредствомъ пипетки, 5 ccm. сѣрной кислоты на дно пробирки. На мѣстѣ прикосновенія двухъ жидкостей не должно образоваться бураго кольца, указывающаго на присутствіе азотной кислоты.

Сохраненіе. Препаратъ сохраняется въ хорошо закупоренной банкѣ. Особыхъ мѣръ предосторожности при этомъ не требуется, такъ какъ препаратъ довольно постояненъ.

Примѣненіе. Основную салициловисмутовую соль настоятельно рекомендовалъ Solger. Ее даютъ по 0,3—1,0 g. нѣсколько разъ въ день при хроническомъ катаррѣ желудка и кишекъ и при тифѣ. Препаратъ хорошо переносится желудкомъ, такъ что его можно принимать болѣе продолжительное время безъ дурныхъ послѣдствій, въ чемъ и заключается его достоинство. Успѣшное примѣненіе обусловливается специфическимъ дѣйствіемъ частью висмута, частью салициловой кислоты. Суточные пріемы въ 10—12 g. переносились безъ непріятныхъ послѣдствій. Наша фармакопея опредѣляетъ:

Высшій однократный пріемъ въ 12 гранъ = 0,75 g.
Высшій суточный пріемъ въ 40 гранъ = 2,5 g.

---

102. Bismutum subnitricum.

Bismutum nitricum praecipitatum s. basicum. Bismutum hydrico-nitricum. Magisterium Bismuthi. Основная азотновисмутная соль. Basisches Wismutnitrat. Wismutsubnitrat. Basisches salpetersaures Wismut. Wismutweiss. Sousazotate de bismuth. Magistère de bismuth. Sousnitrate de bismuth. Blanc de bismuth. Subnitrate of bismuth. White perl ash. Magistery of bismuth.

Rp. Bismuti grosse pulverati partem unam..... 1
Acidi nitrici puri partes quinque..... 5

5 ч. чистой азотной кислоты, уд. в. 1,2, нагрѣваютъ въ объемистой колбѣ до 75 — 90° и непрерывно прибавляютъ, небольшими количествами, 1 ч. крупнаго порошка висмута, усиливая нагрѣваніе до кипѣнія, которое поддерживаютъ нѣсколько минутъ, съ тою цѣлью, чтобы выдѣлилась нерастворимая мышьякововисмутовая соль. Затѣмъ жидкость оставляютъ нѣсколько дней въ покоѣ, сливаютъ или процѣживаютъ сквозь асбестъ или стеклянную вату, выпариваютъ до половины ея объема и оставляютъ для кристаллизаціи. Кристаллы собираютъ на воронкѣ и промы-

ваютъ нѣсколько разъ небольшими количествами подкисленной азотною кислотою воды. 100 ч. висмута даютъ около 200 ч. кристаллизованной соли, изъ которой приготовляютъ основную соль.

Rp. Bismuti nitrici crystallisati partem unam..... 1
Aquae destillatae partes quatuor..... 4
Aquae destillatae ebullientis partes viginti unam 21

1 ч. кристаллизованной азотновисмутовой соли растираютъ съ 4 ч. воды въ однообразную массу, которую вливаютъ, при постоянномъ помѣшиваніи, въ 21 ч. кипящей воды, при чемъ нейтральная соль распадается на нерастворимую основную соль и на растворимую кислую. Основную соль собираютъ на цѣдилкѣ, даютъ жидкости совершенно стечь, послѣ чего осадокъ промываютъ небольшими количествами воды и, по стокѣ жидкости, высушиваютъ при 30°. Для промыванія осадка, всего берутъ около $1^1/_2$ ч. воды, сравнительно съ вѣсомъ взятаго металлическаго висмута. 100 ч. висмута даютъ около 100 ч. основной азотновисмутовой соли.

Исторія. Къ концу 17 столѣтія Nicolas Lemery продавалъ Magisterium Bismuthi, какъ секретное средство противъ гастралгіи, мигрени и другихъ нервныхъ страданій. Въ 1786 г. Odier въ Женевѣ снова ввелъ въ употребленіе названное средство, но впослѣдствіи оно опять было забыто. Спустя нѣсколько лѣтъ сдѣлался извѣстнымъ способъ приготовленія препарата, который тогда приняли за окись висмута, пока въ 1802 г. Valentin Rose въ Берлинѣ и Buchholz въ Эрфуртѣ не опредѣлили его настоящій составъ. До 1840 г. препаратъ содержалъ значительную примѣсь мышьяка; въ послѣднее время фармакопеи начали требовать совершенно отсутствіе послѣдняго; хотя про такой препаратъ говорятъ, будто онъ лишенъ того дѣйствія, которымъ отличался раньше.

Металлическій висмутъ былъ уже извѣстенъ древнимъ народамъ, которые его, однакожъ, часто смѣшивали съ оловомъ. Впервые Basilius Valentinus въ 15 и затѣмъ Agricola въ 16 столѣтіи отличали его отъ олова и свинца, какъ самостоятельный металлъ. Послѣдній его назвалъ Bisemutum, а Paracelsus — Wisemut.

Приготовленіе и теорія. Имѣющійся въ торговлѣ металлическій висмутъ содержитъ значительныя примѣси другихъ металловъ. Обыкновенно въ немъ находятся мышьякъ, сюрьма, свинецъ, серебро, мѣдь и желѣзо. Единственно висмутъ, получаемый изъ Перу, отличается, будто, своею чистотою. Главную, интересующую насъ въ данномъ мѣстѣ примѣсь, составляетъ мышьякъ.

Было предложено нѣсколько способовъ для освобожденія висмута отъ мышьяка: 1) сплавленіе съ селитрою и 2) сплавленіе съ содою и сѣрою, при чемъ мышьякъ переходитъ, будто, въ шлаки. Но всѣ эти способы не давали безусловно свободнаго отъ мышьяка препарата, какъ уже доказано было Rieckher'омъ. Въ виду этого еще теперь является не рѣшенною задача приготовить изъ висмута, содержащаго мышьякъ, основную азотновисмутовую соль, совершенно свободную отъ мышьяка.

По предпослѣднему изданію германской фармакопеи (Pharm. Germ. edit. II) сплавляли висмутъ съ азотнонатріевою солью, при чемъ обра-

зовывались окись висмута и мышьяковая кислота. Послѣднія обрабатывались растворомъ ѣдкаго натра, для удаленія мышьяковой кислоты.

Такъ какъ послѣдняя пропись отличалась своею сложностью, то III изданіе германской и послѣднее нашей фармакопеи помѣстили способъ, предложенный R. Schneider'омъ (Journ. pr. Chem. XX 418) и рекомендованный C. Schneider'омъ (Archiv d. Pharm. 1880. XIV 109), который даетъ возможность, получить изъ висмута, содержащаго мышьякъ, свободный отъ послѣдняго препаратъ.

Этотъ способъ основывается на слѣдующихъ соображеніяхъ: при помѣщеніи содержащаго мышьякъ висмута въ азотную кислоту, уд. вѣса 1,2, нагрѣтую до 75 — 90°, висмутъ растворяется, образуя азотновисмутовую соль, а мышьякъ окисляется въ мышьяковую кислоту, которая съ азотновисмутовою солью образуетъ мышьякововисмутовую соль. Послѣдняя въ азотной кислотѣ очень трудно растворяется, а въ растворѣ азотновисмутовой соли, содержащей немного свободной азотной кислоты, почти совсѣмъ не растворяется. Этимъ получается возможность, удалить изъ раствора азотновисмутовой соли мышьякъ, превращеніемъ его въ указанное нерастворимое соединеніе. При приготовленіи азотновисмутовой соли поступаютъ поэтому слѣдующимъ образомъ:

Въ колбу съ достаточно толстыми, крѣпкими стѣнками, емкости около 5 литровъ, наливаютъ 2500 g. азотной кислоты уд. в. 1,2. Эту колбу помѣщаютъ въ наклонномъ положеніи, такъ, чтобы образовался уголъ въ 50—55° по отношенію къ горизонтальной плоскости, въ песчаную или водяную баню и нагрѣваютъ медленно. Когда температура азотной кислоты достигла 80°, огонь удаляютъ и начинаютъ прибавлять 500 g. висмута, истолченнаго въ крупный порошокъ. Чтобы не разбить колбу, крупные куски предварительно отсѣиваются.

Эти 500 g. висмута помѣщаютъ въ колбу при помощи фарфоровой ложки, небольшими порціями, въ нагрѣтую до 80° C. азотную кислоту. Первыя порціи висмута вызываютъ слабое выдѣленіе почти безцвѣтныхъ паровъ, но дѣйствіе кислоты на висмутъ скоро дѣлается очень бурнымъ и начинается выдѣленіе густыхъ, бурыхъ паровъ двухокиси азота NO_2. Прибавленіе висмута регулируется такъ, что вносятъ въ кислоту новыя порціи металла черезъ небольшіе промежутки времени, прибавляя новую порцію тогда, когда послѣдняя почти уже растворилась. Количество прибавляемаго каждый разъ висмута опредѣляютъ по интенсивности происходящей при этомъ реакціи. Какъ можно убѣдиться при помощи термометра, къ концу растворенія температура жидкости достигаетъ 95° C., она, слѣдовательно, повышается, вслѣдствіе выдѣляющагося при реакціи тепла. Вслѣдствіе обильно выдѣляющихся паровъ двухокиси азота всю операцію производятъ подъ хорошей тягой. Подъ конецъ, когда дѣйствіе азотной кислоты на металлъ начинаетъ ослабѣвать, реакція поддерживается нагрѣваніемъ до кипѣнія жидкости, которое продолжается нѣсколько минутъ.

Наконецъ наступаетъ моментъ, когда почти весь висмутъ растворился, а остался только незначительный, сѣрый осадокъ, состоящій изъ металлическаго висмута, мышьякововисмутовой соли и, можетъ быть, слѣдовъ основной азотновисмутовой соли.

Раствору даютъ остыть и совершенно остывшую жидкость переливаютъ въ толстостѣнную стклянку [1]), соотвѣтствующихъ размѣровъ, и оставляютъ послѣднюю при обыкновенной температурѣ, пока жидкость не сдѣлается совершенно прозрачною. Послѣднее достигается въ одномъ случаѣ скоро, другой разъ только черезъ довольно продолжительное время.

Прозрачную жидкость сливаютъ съ осадка и процѣживаютъ сквозь асбестъ, промытый азотною кислотою, или сквозь стекляную вату. Можно также цѣдить сквозь крѣпкую пропускную бумагу, но въ такомъ случаѣ слѣдуетъ брать воронку не очень большую, а среднихъ размѣровъ. Прозрачный растворъ азотновисмутовой соли выпариваютъ въ фарфоровой чашкѣ приблизительно до половины его объема и оставляютъ для кристаллизаціи. Для полученія крупныхъ кристалловъ, которые потомъ легче

[1]) При работахъ, гдѣ производится осажденіе, вообще рекомендуютъ, растворы для отстаиванія переливать въ стклянки, такъ какъ тонкостѣнныя колбы могутъ подвергнуться всевозможнымъ случайностямъ.

промываются, необходимо, давать раствору такую концентрацію, при которой соль только что начинаетъ выкристаллизоваться. Это опредѣляется, помѣщая почаще небольшую пробу раствора на часовое стеклышко и наблюдая за выдѣленіемъ кристалловъ при остываніи. Затѣмъ оставляютъ чашку въ прохладномъ мѣстѣ на 1—2 дня.

Послѣ этого сливаютъ съ выдѣлившихся кристалловъ маточный разсолъ, послѣдній снова выпариваютъ и получаютъ опять кристаллы. Оставшійся маточный разсолъ сохраняется, а кристаллы помѣщаются въ стеклянную или фарфоровую воронку, снизу слегка закрытую асбестомъ или стеклянною ватою и послѣ стеченія жидкости промываются нѣсколько разъ небольшими количествами смѣси изъ 10 ч. воды и 2 ч. азотной кислоты. 100 ч. висмута даютъ 200 ч. кристаллизованной соли, представляющей нейтральную азотновисмутовую соль $Bi(NO_3)_3 + 5H_2O$.

Раствореніе металлическаго висмута въ азотной кислотѣ происходитъ согласно слѣдующему уравненію:

$$\underset{\text{висмутъ}}{2Bi} + \underset{\text{азотная кислота}}{8HNO_3} = \underset{\text{азотновисмутовая соль}}{2Bi(NO_3)_3} + \underset{\text{вода}}{4H_2O} + \underset{\text{окись азота.}}{2NO}$$

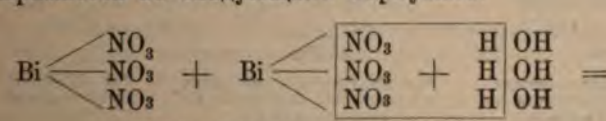
Безцвѣтная окись азота соединяется тутъ же съ кислородомъ воздуха въ двухокись азота NO_2 (= азотноватая кислота), образующую густые, бурые пары.

Нейтральная азотновисмутовая соль $Bi(NO_3)_3 + 5H_2O$ кристаллизуется въ большихъ, безцвѣтныхъ, прозрачныхъ, триклиновыхъ призмахъ. Она имѣетъ сильно кислую реакцію, несмотря на то, что представляетъ среднюю соль и при нагрѣваніи плавится въ своей кристаллизаціонной водѣ; при болѣе сильномъ нагрѣваніи разлагается, при чемъ вначалѣ образуется основная азотновисмутовая соль, переходящая затѣмъ въ окись висмута.

Въ водѣ, содержащей азотную кислоту, средняя азотновисмутовая соль растворяется безъ измѣненія, но чистая вода ее разлагаетъ, при чемъ освобождается азотная кислота и выдѣляются различныя основныя азотновисмутовыя соли.

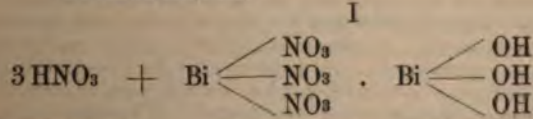
Составъ этихъ основныхъ солей зависитъ отъ разныхъ условій (концентраціи раствора и температуры, продолжительности дѣйствія) при которыхъ совершается вліяніе воды.

Если признавать вѣрнымъ предположеніе, что основныя соли представляютъ собою нейтральныя соли, соединенныя съ окисью или гидрокисью соотвѣтствующаго металла, то простѣйшимъ выраженіемъ состава основной азотновисмутовой соли является формула $Bi(NO_3)_3 . Bi(OH)_3$ и происхожденіе послѣдняго соединенія выражается въ слѣдующихъ формулахъ:



азотновисмутовая соль

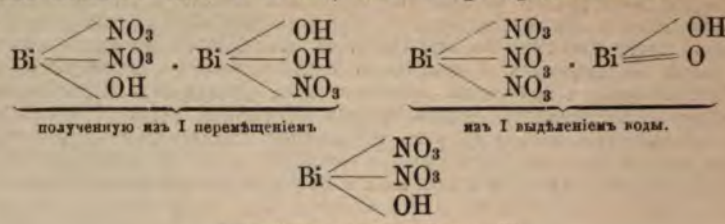
I



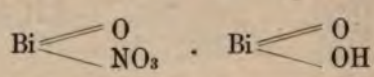
азотная кислота основная азотновисмутовая соль.

Простую, обозначенную здѣсь какъ I формулу, превратили въ нѣкоторыхъ учебникахъ, выдѣленіемъ воды и перемѣщеніемъ частицъ,

въ довольно сложныя и лишенныя наглядности, формулы, объясняющіе въ концѣ концовъ одно и то же; такъ напр. предлагаютъ:


Bi NO3 NO3 OH . Bi OH OH NO3
полученную изъ I перемѣщеніемъ
Bi NO3 NO3 NO3 . Bi OH O
изъ I выдѣленіемъ воды.
Bi NO3 NO3 OH
высчитанную только на 1 атомъ Bi.

Обыкновенно приписываютъ основной азотновисмутовой соли формулу:



но послѣдняя не совсѣмъ соотвѣтствуетъ препарату Фармакопеи, которая требуетъ содержаніе до 82% Bi_2O_3.

Въ водѣ, при обыкновенной температурѣ, образуется основная азотновисмутовая соль, приблизительно слѣдующаго состава: $Bi(NO_3)(OH)_2$ и при продолжительномъ соприкосновеніи съ водою, переходитъ въ еще болѣе основную соль $Bi(NO_3)(OH)_2 . Bi(OH)_3$. При такомъ медленномъ превращеніи образуется болѣе крупный, кристаллическій (въ видѣ столбиковъ) и тяжелый осадокъ. При выдѣленіи изъ горячей воды превращеніе совершается скорѣе и получается болѣе мелкій и легкій препаратъ.

1 ч. промытыхъ разведенною азотною кислотою кристалловъ растираютъ съ 4 ч. воды въ тщательно очищенной внутри и снаружи фарфоровой ступкѣ до образованія однообразной жидкой массы и выливаютъ въ глиняный горшокъ [1]), содержащій 21 ч. кипящей воды, такимъ образомъ, что погружаютъ въ воду и ополаскиваютъ сперва пестикъ, а затѣмъ ступку. Чистою деревянною или стеклянною палочкою смѣсь тщательно помѣшивается и оставляется на нѣкоторое время, пока оно не остынетъ

Рис. 82. Основная азотновисмутовая соль, осажденная въ холодномъ растворѣ.

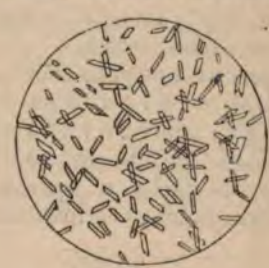


Рис. 83. Основная азотновисмутовая соль, осажденная въ тепломъ растворѣ.

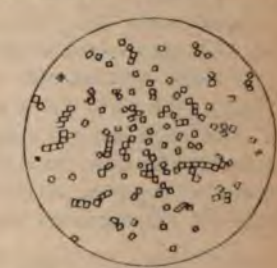


Рис. 84. Основная азотновисмутовая соль, осажденная въ горячемъ растворѣ.

до 40°. Послѣ осажденія порошка, еще теплая жидкость сливается (и сохраняется), а осадокъ помѣщается на двойной фильтръ или, при болѣе значительномъ количествѣ, на бѣлую, смоченную водою, полотняную цѣдилку, послѣ стеченіе жидкости промывается $1^1/_2$ ч. воды, сравнительно съ вѣсомъ взятаго металлическаго висмута (500 g.), порошокъ выжимается и просушивается на плоскихъ тарелкахъ безъ бумажной подкладки, въ тепломъ, защищенномъ отъ амміака и сѣроводорода, мѣстѣ, темпера-

[1]) При работѣ не очень большими количествами можно пользоваться и фарфоровою чашкою. При внимательномъ наблюденіи видно, что при помѣщеніи висмутовой соли въ воду сперва происходитъ р а с т в о р е н і е, а затѣмъ—выдѣленіе основной соли.

тура котораго не должна превышать 30° С. Вода, въ которой производится осажденіе, должна быть почти кипящая. Въ такомъ случаѣ получается тяжелый, густой осадокъ, совершенно и скоро выдѣляющійся изъ воды. При остываніи до 25° все еще осаждается соль, хотя и въ самомъ незначительномъ размѣрѣ. Слѣдовательно, нельзя сливать жидкости сейчасъ-же послѣ выдѣленія осадка, какъ этого требуетъ фармакопея.

Промываніе осадка производится, какъ уже сказано, небольшимъ количествомъ воды, такъ какъ избытокъ воды разлагаетъ осадокъ и образуетъ болѣе основное соединеніе. Чтобы сохранить въ препаратѣ кристаллизаціонную воду, его нельзя сушить при температурѣ, превышающей 30°. 100 ч. висмута даютъ около 100 ч. основной азотновисмутовой соли.

Главнымъ условіемъ для полученія оффициальнаго препарата является, строго придерживаться прописи фармакопеи, допуская при этомъ лишь выше указанное измѣненіе относительно срока осажденія. Приготовленіе въ фармацевтической лабораторіи, впрочемъ, не представляетъ особыхъ выгодъ.

Примѣненіе остатковъ. Послѣдній маточный разсолъ, слитый съ кристалловъ, кислую воду, которою промывали кристаллы, жидкость, стекшую съ осадка, смѣшиваютъ съ растворомъ угленатріевой соли до щелочной реакціи, образующійся при этомъ осадокъ собираютъ и обливаютъ слабымъ растворомъ ѣдкаго кали или натра въ избыткѣ, дигерируютъ въ продолженіе 1 часа, промываютъ тщательно и просушиваютъ. Осадокъ состоитъ изъ окиси висмута, свободный отъ мышьяка и свинца. Если онъ содержитъ окись мѣди или серебра, то его обрабатываютъ еще ѣдкимъ амміакомъ. Послѣ этого онъ можетъ служить для приготовленія висмутовыхъ солей.

Свойства. Оффицинальная основная азотновисмутовая соль представляетъ мелкій, совершенно бѣлый порошокъ, почти безъ вкуса, состоящій изъ микроскопическихъ, блестящихъ, ромбическихъ призмъ. Отъ воздуха и свѣта не измѣняется, влажная, синяя лакмусовая бумага отъ нея краснѣетъ; препаратъ не растворяется ни въ водѣ, ни въ спиртѣ, растворяется въ не очень разбавленныхъ водою кислотахъ, азотной, соляной и сѣрной. Всѣ эти растворы, отъ прибавленія бо́льшаго количества воды, снова выдѣляютъ основную соль. Отъ сѣроводорода сухая соль и растворы ея чернѣютъ. При нагрѣваніи до 120° С. улетучивается вода (около 3—5%), при дальнѣйшемъ накаливаніи соль теряетъ, не плавясь, кислоту, улетучивающуюся въ видѣ темно-красныхъ паровъ и превращается въ желтую окись висмута. Она состоитъ изъ висмута, азотной кислоты и воды, относительное количество которыхъ не всегда бываетъ одинаковое. Количество окиси висмута колеблется между 79—82%.

Испытаніе. Реакціями для опредѣленія тождества служатъ: a) кислая реакція, b) потеря 3—5% воды при нагрѣваніи до 120°, впрочемъ, не указанная въ нашей фармакопеѣ, c) появленіе желтокрасныхъ паровъ при накаливаніи и d) 79—82% остатка, состоящаго изъ желтой окиси висмута. Для опредѣленія послѣдняго берутъ 2 g. препарата, при чемъ слѣдуетъ получить по b) 1,9—1,94 g. остатка и по d) 1,58—1,64 g. желтой окиси висмута [1]).

Для испытанія чистоты препарата предписываются слѣдующія реакціи:

1) Испытаніе на мышьякъ. Полученная выше указаннымъ способомъ желтая окись висмута растирается въ порошокъ и растворяется въ 6 g. раствора хлористаго олова, при чемъ, въ продолженіе часа, не должно происходить бураго окрашиванія, зависящаго отъ выдѣленія металлическаго мышьяка.

[1]) Для повышенія содержанія окиси висмута въ оффицинальномъ препаратѣ фабриканты иногда примѣшиваютъ гидрокись висмута.

2) Испытаніе на присутствіе щелочныхъ земель и посторонних металловъ. 0,5 g. препарата растворяютъ взбалтываніемъ въ 25 ccm. холодной (при 15—16° C.), разведенной сѣрной кислоты. Въ 10—15 минутъ должно происходить раствореніе. Если растворъ не совсѣмъ прозраченъ, то въ препаратѣ находится свинецъ (сѣрносвинцовая соль). При обливаніи препарата кислотою не должно выдѣляться углекислаго газа, что указывало бы на присутствіе углекислыхъ солей висмута, магнія, кальція и проч., при чемъ можно предполагать, что препаратъ былъ приготовленъ по способу, при которомъ для выдѣленія основной соли пользовались угленатріевою или углеамміачною солью.

Растворѐніе основной азотновисмутовой соли въ разведенной сѣрной кислотѣ должно быть произведено безъ нагрѣванія, однимъ только взбалтываніемъ, при нагрѣваніи до кипѣнія почти весь висмутъ выдѣляется въ видѣ основной сѣрновисмутовой соли.

a) Къ одной части этого сѣрнокислаго раствора прибавляютъ амміакъ въ избыткѣ. При этомъ получается бѣлая муть и жидкость должна давать безцвѣтный фильтратъ. Голубой цвѣтъ фильтрата, даже синеватый оттѣнокъ, указывали бы на присутствіе мѣди.

b) Къ другой части сѣрнокислаго раствора прибавляютъ сѣроводородъ въ избыткѣ, или еще лучше, насыщаютъ сѣроводороднымъ газомъ, фильтруютъ и фильтратъ выпариваютъ, при чемъ не должно получаться вѣсомаго остатка (щелочныя металлы и тяжелыя земли).

3) Испытаніе на хлоръ, сѣрную кислоту и амміакъ. 1 g. препарата растворяютъ въ 10 g. азотной кислоты и разбавляютъ 20 ccm. воды, жидкость должна быть прозрачна и послѣ прибавленія къ 15 ccm. раствора 10 капель раствора азотносеребряной соли допускается лишь появленіе слабой мути, но не осадка (отъ хлора). Къ другимъ 15 ccm. прибавляютъ 10 капель раствора азотнобаріевой соли; здѣсь также не должно образовываться бѣлаго осадка (отъ сѣрной кислоты), а допускается лишь слабая муть. Разбавленіе раствора водою является необходимымъ потому, что образующееся хлористое серебро можетъ растворяться въ крѣпкой азотной кислотѣ, а прибавленная азотнобаріевая соль можетъ выдѣляться, такъ какъ она трудно растворяется въ крѣпкой азотной кислотѣ.

При нагрѣваніи 1 g. препарата съ избыткомъ ѣдкаго натра не должно выдѣляться амміака, т. е. мокрая синяя лакмусовая бумага не должна синѣть. Присутствіе амміака свидѣтельствовало бы о томъ, что препаратъ былъ приготовленъ при помощи амміака или углеамміачной соли, или что онъ пропитался амміакомъ изъ воздуха.

Сохраненіе. Основная азотновисмутовая соль, какъ кислое вещество, должна предохраняться отъ доступа воздуха, содержащаго амміакъ. Препаратъ, принимающій со временемъ сѣрый цвѣтъ, содержитъ азотносеребряную соль или окись серебра.

Иногда препаратъ принимаетъ явный запахъ азотистой кислоты. Въ такомъ случаѣ его разсыпаютъ въ тонкомъ слоѣ и просушиваютъ при невысокой температурѣ.

Дѣйствіе и примѣненіе. Растворимыя соединенія висмута, при употребленіи внутрь, производятъ токсическое дѣйствіе; почти нерастворимая основная азотновисмутовая соль не ядовита. Она дѣйствуетъ при наружномъ и внутреннемъ употреб-

ленiи, какъ вяжущее и, вслѣдствiе своего сродства съ сѣрою и многими соединенiями послѣдней, какъ дезинфицирующее и дезодорирующее.

Она примѣняется наружно, какъ присыпка на раны, для вдуванiя въ горло, для дезодорированiя язвенныхъ ранъ, особенно въ полостяхъ тѣла (дѣйствiе основывается на образованiи Bi_2S_3), внутрь при диспепсiи, язвенныхъ измѣненiяхъ въ желудкѣ, поносахъ со рвотою, ракѣ.

Препаратъ выдѣляется почти весь съ экскрементами въ видѣ сѣрнистаго висмута; въ виду чего экскременты при употребленiи висмута принимаютъ черный цвѣтъ.

Основная азотнокислая соль образуетъ важную составную часть нѣкоторыхъ косметическихъ средствъ, напр., въ смѣси съ сѣрой, какъ краска для волосъ. Примѣненiе солей висмута для краски волосъ можетъ быть допущено, какъ безвредное.

---

103. Bromum.

Бромъ. Brom. Brome. Bromine.

Исторiя. Въ 1826 г. Balard открылъ бромъ въ маточныхъ разсолахъ, получаемыхъ при добываніи соли изъ морской воды и опредѣлилъ его свойства, отличающiя послѣдній отъ извѣстныхъ тогда уже элементовъ хлора и iода. Онъ его назвалъ Muride (отъ Muria, разсолъ); впослѣдствiи ему дали названiе брома, отъ βρωμος зловоніе. Изслѣдованiемъ брома преимущественно занимался Loewig.

Мѣстонахожденiе. Въ природѣ бромъ нигдѣ не встрѣчается въ свободномъ состоянiи, а всегда въ соединенiи съ основанiями (калiемъ, натрiемъ, магнiемъ), обыкновенно вмѣстѣ съ хлоромъ и iодомъ. Какъ бромистый магнiй или натрiй онъ находятся въ морской водѣ (въ 1 l=0,061 g. Br), затѣмъ въ водѣ мертваго моря (въ 1 l= 4 g. Br), въ незначительномъ количествѣ во многихъ источникахъ (напр., въ Крейцнахѣ), въ болѣе значительныхъ размѣрахъ въ стассфуртскихъ соляхъ и въ чилiйской селитрѣ. Добываніе брома простирается ежегодно до 400,000 kg., изъ которыхъ Стассфуртъ доставляетъ около 200,000 kg. Стассфуртскiй бромъ отличается своею чистотою, преимущественно онъ свободенъ отъ iода.

Полученiе. При переработкѣ стассфуртскихъ солей на калiевыя соли легко растворимыя бромистыя соединенiя остаются въ маточныхъ разсолахъ. При содержанiи въ послѣднихъ 0,2—03% бромистаго магнiя и 30—34% хлористаго магнiя изъ нихъ выдѣляется бромъ.

Съ этой цѣлью подвергаютъ перегонкѣ изъ большихъ каменныхъ или гранитовыхъ перегонныхъ аппаратовъ разсолы вмѣстѣ съ марганцомъ и сѣрною кислотою. Согласно уравненiямъ

$$Mg\,Cl_2 + Mn\,O_2 + 2\,H_2\,SO_4 = 2\,H_2\,O + Mg\,SO_4 + Mn\,SO_4 + Cl_2$$
$$Mg\,Br_2 + Mn\,O_2 + 2\,H_2\,SO_4 = 2\,H_2\,O + Mg\,SO_4 + Mn\,SO_4 + Br_2$$

освобождается смѣсь хлора и брома въ газообразномъ состоянiи. Газовая смѣсь пропускается черезъ рядъ холодильныхъ трубъ изъ глазированной глины такъ, что сгущается преимущественно бромъ, между тѣмъ какъ хлоръ улетучивается.

Чтобы очистить полученный такимъ образомъ сырой бромъ отъ примѣшаннаго къ нему хлористаго брома, онъ подвергается или вторичной перегонкѣ, при чемъ переходящiй раньше, какъ болѣе летучiй, хлористый бромъ собирается отдѣльно, или-же сырой бромъ обрабатывается передъ перегонкою бромистымъ желѣзомъ или бромистымъ натрiемъ. Перегонка производится изъ стеклянныхъ ретортъ. Въ ретортахъ остается маркая масса, происходящая отъ дѣйствiя брома на органическiя составныя части разсоловъ, а также и на пробки, резиновыя соединительныя трубки и проч. Полагаютъ, что въ этой массѣ находится бромоформъ $CHBr_3$ и бромистый углеродъ CBr_4.

Совершенно свободнымъ отъ хлора получается бромъ только при ректификацiи черезъ бромистый натрiй: $Cl + NaBr = NaCl + Br$.

Въ Стассфуртѣ существуютъ теперь безпрерывно дѣйствующiе аппараты.

Свойства. При обыкновенной температурѣ бромъ представляетъ подвижную жидкость, темно-красно-бураго цвѣта, въ тонкихъ слояхъ

прозрачную, весьма летучую и выдѣляющую при обыкновенной температурѣ сильно-удушливые, желто-красные пары. Удѣльный вѣсъ брома отъ 2,90 до 3,0, а уд. вѣсъ пара 5,5. Кипитъ при 63° и застываетъ при — 7,3° въ кристаллическую, хрупкую массу, похожую на іодъ. Вдыханіе паровъ можетъ имѣть столь же опасныя послѣдствія, какъ вдыханіе паровъ хлора.

Вкусъ (растворенпаго въ водѣ брома) напоминаетъ хлоръ. Водный растворъ брома застываетъ при 0° въ кристаллическій гидратъ брома $Br_2 + 10H_2O$, который плавится при + 15° и распадается на свои составныя части.

Растворяется въ 30 ч. воды, образуя желто-красный растворъ, содержащій 3% брома, подобный растворъ относится къ органическимъ краскамъ какъ хлоръ.

Спиртъ, эѳиръ, бензолъ, хлороформъ и сѣроуглеродъ растворяютъ бромъ во всѣхъ пропорціяхъ. При взбалтываніи воднаго раствора брома съ этими жидкостями, кромѣ спиртной, всѣ онѣ извлекаютъ бромъ изъ воднаго раствора его и окрашиваются въ желто-красный цвѣтъ. Растворъ крахмала окрашивается бромомъ въ оранжевый цвѣтъ (хлоръ не окрашиваетъ крахмала, іодъ даетъ голубое или фіолетовое окрашиваніе). Съ ѣдкимъ амміакомъ бромъ даетъ бромистый аммоній, выдѣляя азотъ, см. стр. 294. Бромъ разрушаетъ органическія вещества такъ же, какъ хлоръ.

Свободный бромъ, равно какъ свободный хлоръ, окрашиваетъ титрованный крахмальный растворъ, содержащій іодистый цинкъ, Liq. Amyli volumetr. въ голубой цвѣтъ, такъ какъ изъ іодистыхъ соединеній онъ выдѣляетъ іодъ, напр. $KJ + Br = KBr + J$.

Въ растворахъ серебра бромъ и бромистыя соли производятъ желтоватое бромистое серебро, нерастворимое въ водѣ и кислотахъ, растворимое въ ѣдкомъ амміакѣ. Въ растворахъ ртутистыхъ солей получается желтоватая бромистая ртуть, очень похожая на каломель.

По своимъ химическимъ свойствамъ бромъ представляетъ столь же энергичное окисляющее средство, какъ хлоръ, но имѣетъ передъ послѣднимъ то преимущество, что представляетъ много удобствъ при употребленіи. Вслѣдствіе этого при аналитическихъ работахъ хлоръ часто замѣняютъ бромомъ, напр.: при окисленіи сѣрнистыхъ металловъ, желѣзистыхъ солей и проч.

Сохраненіе. Раньше почитаемый способъ сохраненія подъ водою не представляетъ никакихъ преимуществъ, такъ какъ вода не препятствуетъ улетучиванію. Лучше всего пользоваться для сохраненія его стклянкою съ притертою пробкою и притертымъ колпакомъ. Мѣсто прикосновенія колпака съ горлышкомъ замазывается вазелиномъ. Вслѣдствіе сильнаго давленія бромныхъ паровъ стклянка съ бромомъ помѣщается въ самое прохладное мѣсто въ подвалѣ, между средствами, которыя сохраняются съ предосторожностью (списокъ Б.).

Бромъ нельзя держать въ аптечномъ помѣщеніи, такъ какъ кромѣ красной дымящейся азотной кислоты — онъ быстрѣе всѣхъ разрушаетъ красныя эмальированныя надписи на штанглазахъ.

Не смотря на всѣ мѣры предосторожности, можетъ случиться, что весь запасъ брома въ подвалѣ улетучился.

Въ такомъ случаѣ пользуются слѣдующими указаніями: незначительныя количества брома приготовляются съ легкостью перегонкою смѣси 1 ч. бромистаго калія и 1 ч. двухромокаліевой соли съ 5 ч. крѣпкой сѣрной кислоты.

Въ микстурахъ получается свободный бромъ разложеніемъ бромистаго калія посредствомъ хлорной воды. Чтобы получить 1 g. брома берутъ 1,5 g. бромистаго калія; для разложенія послѣдняго требуется 115 g. хлорной воды. Если напр., прописано Bromi 1,0, Aquae destillatae 150,0, то растворяютъ 1,5 g. бромистаго калія въ 35 g. воды и прибавляютъ 115 g. хлорной воды. Разумѣется, что подобною прописью можно пользоваться только въ крайнихъ случаяхъ.

Бромъ или бромная вода отпускаются въ стклянкахъ съ хорошо притертыми пробками. Переливаніе изъ одного сосуда въ другой производятъ всегда на открытомъ воздухѣ и лицо держатъ возможно дальше отъ сосуда.

Испытаніе. Для распознаванія брома достаточно пользоваться его физическими свойствами (цвѣтомъ, запахомъ, уд. вѣсомъ). Изъ посторонникъ веществъ фармакопея обращаетъ вниманіе на органическія, нелетучія соединенія брома и на іодъ.

1) Въ растворѣ ѣдкаго натра бромъ растворяется, образуя безцвѣтную прозрачную жидкость. Присутствующія органическія соединенія брома: бромоформъ $CHBr_3$ или бромистый углеродъ CBr_4 оставались бы въ видѣ маслянистыхъ капель (см. приготовленіе).— Нелетучія вещества получаются также въ остаткѣ при выпариваніи брома.

2) При взбалтываніи воднаго раствора брома (1 : 30) съ избыткомъ порошка желѣза получается жидкость, которая, отъ прибавленія хлорнаго желѣза и раствора крахмала, не должна окрашиваться въ синій цвѣтъ. Этою реакціею опредѣляется присутствіе іода. При взбалтываніи брома (или іода) въ присутствіи воды съ избыткомъ желѣза образуется бромистое желѣзо $FeBr_2$ (или FeJ_2). Бромистое желѣзо не измѣняется хлорнымъ желѣзомъ, между тѣмъ какъ присутствующее іодистое желѣзо разлагается, выдѣляя іодъ:

$$FeJ_2 + 2FeCl_3 = 3FeCl_2 + J_2.$$

3) Бромъ почти всегда содержитъ до 3% хлора, которые и допускаются; для опредѣленія хлора (хлористаго брома) въ бромѣ послѣдній превращается въ бромистый калій, который подвергается перегонкѣ съ двухромокаліевою солью и сѣрною кислотою. Переходящіе пары, поглощенные избыткомъ ѣдкаго амміака, не должны окрашивать послѣдній въ желтый цвѣтъ.

Дѣйствіе и примѣненіе. Бромъ представляетъ собою сильно антисептическое и дезинфицирующее средство. Въ чистомъ видѣ онъ сильно прижигаетъ кожу (окрашивая ее въ желтый цвѣтъ) и слизистую оболочку, въ желудкѣ онъ вызываетъ воспаленіе, при вдыханіи сильно раздражаетъ дыхательныя пути (противоядіе = спиртъ).

Имъ пользуются какъ дезинфицирующимъ средствомъ для закрытыхъ помѣщеній (бромъ и карболовая кислота взаимно уничтожаютъ свое дѣйствіе, образуя трибромфенолъ), какъ Antisepticum въ сильно разбавленномъ видѣ отъ 0,5 до 1,0 : 50—100 воды при лѣченіи ранъ, для помачиваній при дифтеритѣ, для вдыханій. Раствореніе брома въ водѣ облегчается прибавленіемъ немного бромистаго калія. Для принятія раствора нельзя пользоваться металлическими ложками; отпускаются растворы въ темныхъ стклянкахъ.

Bromum solidificatum, представляетъ цилиндры изъ кремнистаго туфа, пропитанные бромомъ (по Frank'у). Очень удобны для дезинфекціи жилыхъ помѣщеній. Въ послѣднемъ случаѣ бромъ всегда помѣщается на высокое мѣсто, такъ какъ тяжелые бромные пары опускаются внизъ.

Aqua bromata, бромная вода для медицинскаго употребленія представляетъ растворъ 1 ч. брома въ 200 ч. воды.

Бромная вода для аналитическихъ цѣлей приготовляется растворѐніемъ 1 ч. брома въ 30 — 50 ч. воды.

Техническое примѣненіе бромъ находитъ въ фотографіи и въ производствѣ анилиновыхъ красокъ (напр., при полученіи эозина).

104. Bulbus Scillae.

Radix Scillae s. Squillae. Морской лукъ. Meerzwiebel. Bulbe de Squille. Oignon de mer. Squames de Scille. Squill.

Исторія. Было-ли растеніе Κρόμμυον древнихъ египтянъ тождественно съ нашимъ морскимъ лукомъ, съ достовѣрностью сказать нельзя; но въ медицинѣ древнихъ грековъ и римлянъ оно часто примѣнялось (Гиппократъ, Плиній, Діоскоридъ, Nicolaus Damascenus), какъ Acetum Scillae и Oxymel Scillae. Отъ арабовъ оно затѣмъ перешло въ медицину салернской школы, предпочитающей, впрочемъ, красное видоизмѣненіе лука.

Происхожденіе. Морской лукъ, Urginea maritima Baker (Urginea Scilla Steinheil, Scilla maritima L.) сем. Liliaceae-Lilioideae, выпускаетъ изъ огромной луковицы [1]), имѣющей иногда вѣсомъ болѣе $2^1/_2$ килограммовъ и верхняя часть которой находится надъ землею, безлистную цвѣточную стрѣлку, до $1^1/_2$ метра длины, оканчивающуюся верхушечною цвѣточною кистью. Послѣдняя состоитъ изъ многочисленныхъ зеленовато-бѣлыхъ цвѣтковъ съ шестилистнымъ вѣнчиковиднымъ околоцвѣтникомъ. Листья ланцетовидные, цѣльно-крайніе, сочные, синеватозеленые (рис. 85).

Растеніе встрѣчается въ большей части области Средиземного моря и находится въ Сициліи до 1000 метровъ вышины надъ уровнемъ моря.

Описаніе. Какъ уже сказано, луковица достигаетъ около $2^1/_2$ килограмма вѣса и до 30 cm. въ поперечникѣ, форма ея яйцевидная. Она состоитъ изъ многочисленныхъ чешуекъ, изъ которыхъ наружныя сухи, а внутреннія сочны и слизистомясисты; послѣднія покрываютъ молодую стеблевую почку послѣ того, какъ растеніе отцвѣло, когда и луковица собирается для продажи. Ниже луковичныхъ чешуй находится донце, снабженное немногими корнями. Различаютъ въ торговлѣ красноватый сортъ изъ Калабріи и Сициліи и бѣлый изъ Греціи и Мальты. Покрытыя однослойною надкожицею луковичныя чешуи состоятъ изъ паренхимы основной ткани, въ которой располагается система сосудистыхъ пучковъ; паренхима же слагается изъ тонкостѣнныхъ, довольно большихъ клѣтокъ, наполненныхъ слизистою массою, или при красномъ видоизмѣненіи, краснымъ клѣточнымъ сокомъ, въ химическомъ отношеніи сходнымъ съ антоціаномъ. Многія изъ паренхимныхъ клѣтокъ отличаются значительною величиною и содержатъ пучки рафидій (игольчатыхъ кристалловъ) изъ щавелевокислой извести, погруженныхъ

Рис. 85. Urginea Scilla Steinheil (по Karsten'у).

[1]) Подъ названіемъ луковицы въ ботаникѣ подразумѣваютъ очень короткую стеблевую часть растенія, окруженную толстыми и мясистыми листьями. Стеблевую часть называютъ донцемъ. Изъ нижней части донца выходятъ корешки, по сторонамъ его прикрѣплены мясистыя листья, которые кроются, какъ чешуи или черепицы. На верху донца находится почка луковицы, изъ которой выгоняется цвѣточный стебель.

въ слизистую массу. Эти рафидіи достигаютъ иногда длины въ 1 mm., онѣ представляютъ четырехгранныя призмы съ чрезвычайно острымъ октаэдромъ. Рядомъ съ этими гигантскими рафидными клѣтками, находятся еще такія, особенно ближе къ надкожицѣ, которыя не отличаются величиною отъ остальныхъ паренхимныхъ клѣтокъ.

При микроскопическомъ опредѣленіи присутствія морскаго лука въ смѣсяхъ слѣдуетъ обращать вниманіе, главнымъ образомъ, на совмѣстное существованіе большихъ толстыхъ и небольшихъ тонкихъ рафидій. Часто находятся въ мелкомъ порошкѣ маленькія рафидныя клѣтки неповрежденными въ своемъ слизистомъ покровѣ. Затѣмъ имѣетъ значеніе опредѣленіе слизистаго содержимаго обыкновенныхъ паренхимныхъ клѣтокъ, дающаго въ водномъ растворѣ съ краскою Congo оранжевое, съ анилиновою смѣсью Hanstein'a фіолетовое окрашиваніе и, если имѣется для изслѣдованія красное видоизмѣненіе морскаго лука, опредѣленіе краснаго клѣточнаго сока, который окрашивается съ нейтральнымъ хлорнымъ желѣзомъ въ зеленовато-черный, а съ растворомъ ѣдкаго кали сперва въ синій, затѣмъ зеленый, наконецъ въ желтый цвѣтъ (см. Hartwich Arch. d. Pharm. 1889). Испытаніе производится въ концентрированномъ глицеринѣ, такъ какъ въ водѣ слизь сильно разбухаетъ.

Лѣтомъ, послѣ того, какъ растеніе отцвѣло, удаляютъ съ луковицы наружныя сухія чешуи, разрѣзываютъ остальныя на короткія полоски и просушиваютъ на солнцѣ.

Сухой морской лукъ представляетъ плоскія, роговидныя, просвѣчивающія, хрупкія, желтовато-бѣлыя чешуи, длиною около 4—5 сантиметровъ, при 3 миллиметрахъ поперечника. Вкусъ противный и горькій. Изъ воздуха притягиваетъ влагу, дѣлается гибкимъ и бурѣетъ.

Порошокъ морскаго лука получается толченіемъ чешуекъ, предварительно высушенныхъ при 40—50°, и просѣиваніемъ. Порошокъ помѣщаютъ въ сухія банки по 40—50 g., плотно закупориваютъ и завязываютъ пергаментною бумагою.

Иногда поступаютъ въ продажу и цѣльныя, свѣжія луковицы, для приготовленія отравы для крысъ и мышей. Свѣжія луковицы сохраняются довольно долго въ сыромъ пескѣ.

Составныя части. E. Merck (Pharm. Ztg. 1879) выдѣлилъ изъ морскаго лука 3 вещества, химически не совсѣмъ точно опредѣленныя:

1) Сциллипикринъ, желтовато-бѣлый, аморфный, гигроскопическій порошокъ, горькаго вкуса, легко растворимый въ водѣ.

2) Сциллитоксинъ, аморфный, коричневаго цвѣта порошокъ, растворимый въ спиртѣ, нерастворимый въ эѳирѣ и водѣ, дающій съ крѣпкою сѣрною кислотою красное, затѣмъ бурое окрашиваніе; съ азотною кислотою — слабо красное, затѣмъ оранжевое и зеленое.

3) Сциллинъ, свѣтло-желтый, кристаллическій, трудно растворимый въ водѣ, легче въ спиртѣ и кипящемъ эѳирѣ. Съ крѣпкою сѣрною кислотою—бурокрасное, съ азотною кислотою — желтое, при нагрѣваніи темнозеленое окрашиваніе. (Съ нимъ нельзя смѣшивать открытый въ 1880 г. Riche и Rémont'омъ сциллинъ, по всей вѣроятности идентичный съ синистриномъ Schmiedeberg'a).

E. v. Jarmenstedt (1879) выдѣлилъ изъ морскаго лука свободный отъ азота глюкозидъ, который онъ назвалъ сциллаиномъ. Послѣдній образуетъ легкое, пушистое, безцвѣтное или желтоватое вещество, дающее съ разведенною соляною кислотою глюкозу и смолу и растворяющееся въ крѣпкой соляной кислотѣ въ красный цвѣтъ.

O. Schmiedeberg выдѣлилъ (1879) въ обильномъ количествѣ углеводъ, очень сходный съ ахроодекстриномъ и названный имъ синистриномъ $C_6H_{10}O_5$.

Послѣдній безцвѣтенъ, аморфенъ, растворяется въ водѣ, держитъ въ растворѣ окись мѣди въ присутствіи щелочей. Вращательная способность $(\alpha)_D = -41{,}4^0$. Разведенная сѣрная кислота его превращаетъ при нагрѣваніи въ смѣсь левулозы и оптически недѣятельнаго сахара.

Затѣмъ, морской лукъ содержитъ слабо-окрашенное, жидкое масло, съ непріятнымъ запахомъ. Количество щавелевокислой извести составляетъ 3% просушеннаго при 100° товара. Золы 4—5%.

Испытаніе. Чешуи морскаго лука не должны быть вялы, буры и испорчены отъ сырости. Послѣднія выбираются и отбрасываются.—Продажный порошокъ иногда содержитъ, будто, пшеничную муку, вслѣдствіе чего онъ обязательно изслѣдуется подъ микроскопомъ.

Сохраненіе. Просушенныя чешуи чрезвычайно гигроскопичны и въ сыромъ состояніи легко портятся. Свѣже полученный товаръ еще разъ просушивается и сохраняется въ сухомъ мѣстѣ. 6 ч. свѣжихъ чешуекъ даютъ 1 ч. сухихъ.—Порошокъ сохраняется, какъ уже сказано, въ хорошо закупоренныхъ банкахъ.

Примѣненіе. Внутрь морской лукъ вызываетъ тошноту, рвоту, усиленное выдѣленіе слизи. Онъ дѣйствуетъ, какъ хорошее мочегонное. Высшимъ однократнымъ пріемомъ можно считать 1 g., pro die 4 g. По Schroff'y красное видоизмѣненіе дѣйствуетъ болѣе энергично. По Moeller'y (1878) сциллитоксинъ Merck'a является сильнымъ сердечнымъ ядомъ, менѣе энергично дѣйствуетъ сциллипикринъ, а сциллинъ лишенъ почти всякаго дѣйствія. По Fronmüller'y (1879) сциллипикринъ Merck'a представляетъ отличное мочегонное средство, превосходящее всѣ остальныя.

Морской лукъ примѣняется или per se или какъ Acetum Scillae, Extractum Scillae, Tinctura Scillae, Oxymel Scillae, Sirupus Scillae, Vinum Scillae и пр.

О примѣненіи свѣжей луковицы, какъ яда отъ крысъ и мышей, уже было сказано выше.

Въ нѣкоторыхъ мѣстностяхъ отпускается Oxymel Scillae въ ручной продажѣ. Слѣдуетъ быть осторожнымъ, такъ какъ встрѣчалось нѣсколько случаевъ отравленія (2 раза въ 1886 году въ Германіи).

---

105. Calcaria caustica.

Calcaria usta. Calcium oxydatum. Oxydum Calcii s. calcicum. Calx viva. Ѣдкая или жженая известь. Окись кальція. Gebrannter Kalk. Aetzkalk. Chaux vive. Chaux caustique. Lime. Quick-lime.

Исторія. Жженую известь знали уже въ древнія времена, гдѣ она служила цементомъ. Разница въ химическомъ отношеніи между жженою и нежженою (углекислою) известью опредѣлилъ только въ 1756 г. англійскій химикъ Black. Въ 1808 г. Humphry Davy удалось доказывать, что известь представляетъ окись легкаго металла.

Нахожденіе въ природѣ кальція. Кальцій чрезвычайно распространенъ во всѣхъ трехъ царствахъ природы, напр., въ связи съ углекислотою, какъ известковый камень, мѣлъ, мраморъ, и, въ почти чистомъ и кристаллическомъ видѣ, какъ известковый шпатъ, исландскій двойной шпатъ; съ сѣрною кислотою какъ гипсъ, алебастръ, ангидритъ, селенитъ; съ фосфорною кислотою какъ апатитъ, фосфоритъ; какъ хлористый кальцій въ морской водѣ и минеральныхъ водахъ. Въ растительномъ царствѣ кальцій сильно распространенъ въ связи съ органическими и неорганическими кислотами, онъ. слѣдовательно, представляетъ главную составную часть золы. См. также у Calcium carbonicum praecipitatum.

Добываніе. Исходнымъ матеріаломъ для полученія жженой извести служитъ почти исключительно известковый камень, т. е. находящаяся въ природѣ углекальціевая соль. Послѣдняя распадается при бѣлокалильномъ жарѣ въ углекислоту и окись кальція $CaCO_3 = CO_2 + CaO$. Къ оставшейся окиси кальція, разумѣется, примѣшаны находящіяся уже въ известковомъ камнѣ огнепостоянныя вещества: кали, натръ, магнезія, глиноземъ, окись желѣза, окись марганца, кремневая кислота. Въ нѣкоторыхъ приморскихъ странахъ употребляютъ для полученія ѣдкой извести раковины, а также и мѣлъ. Выжиганіе извести производится въ такъ наз. известковыхъ печахъ, т. е. шахтенныхъ печахъ, дѣйствующихъ періодически или непрерывно.

При выжиганіи имѣетъ большое значеніе, чтобы накаливаніе произошло постепенно. При быстромъ накаливаніи присутствующая кремневая кислота образуетъ сплавленную кремнекальціевую соль, известковый камень образуетъ шлаки, углекислота не удаляется окончательно, жженая известь трудно поглощаетъ воду и называется „мертвою".

Въ торговлѣ различаютъ тощую и жирную известь. Первая содержитъ нѣсколько процентовъ горькозема (магнезіи) и глинозема. Быстротою, съ которою она поглощаетъ воду и болѣе сильнымъ нагрѣваніемъ при обливаніи послѣднею жирная известь легко отличается отъ тощей.

Свойства жженой извести. Ѣдкая известь имѣется въ торговлѣ въ аморфныхъ, бѣловатыхъ и сѣро-бѣлыхъ кускахъ, уд. вѣса 3,25. Изъ воздуха она быстро притягиваетъ влагу и распадается, значительно увеличиваясь въ объемѣ, въ гидрокись кальція, которая постепенно поглощаетъ изъ воздуха углекислоту и превращается въ водную окись и углекальціевую соль $Ca(OH)_2 + CaCO_3$. Доброкачественность извести узнается, обливая ее равнымъ вѣсовымъ количествомъ воды; черезъ нѣсколько минутъ происходитъ сильное нагрѣваніе, выдѣляются водяные пары и образуется бѣлый порошокъ, гашеная известь (Calcaria extincta) или известка (гидрокись кальція $Ca(OH)_2$). Отъ прибавленія 4—5 ч. воды образуется кашицеобразная масса, которая почти совершенно растворяется въ соляной или азотной кислотахъ, безъ шипѣнія (отъ углекальціевой соли). Незначительный остатокъ состоитъ изъ кремневой кислоты. При разбавленіи этого раствора большимъ количествомъ воды и смѣшеніи съ избыткомъ раствора уксуснонатріевой соли и съ небольшимъ количествомъ щавелевоамміачной соли, осаждается бѣлая щавелевокальціевая соль.

Ѣдкая известь растворяется въ 750—800 ч. холодной и 1300 ч. кипящей воды, образуя растворъ сильно-щелочной реакціи. Ѣдкая известь состоитъ изъ 71,4% кальція и 28,6% кислорода. См. также Calcaria caustica soluta, № 106.

По смыслу фармакопеи, слѣдуетъ употреблять ѣдкую известь, которая считается хорошею для техническихъ цѣлей. Она не должна быть разложившейся, а равно и такой, которая при обливаніи кислотами выдѣляетъ углекислоту и оставляетъ значительное количество нерастворимыхъ веществъ (кремневой кислоты, песка). По этому выбираютъ изъ большаго запаса возможно бѣлые куски. Лучшая жженая известь, которую слѣдовало бы исключительно употреблять для фармацевтическихъ цѣлей, приготовляется изъ бѣлаго мрамора и находится въ прейскурантахъ подъ названіемъ Calcaria usta e marmore. См. также Calcaria caustica soluta, № 106.

Сохраненіе. Лучше всего ѣдкая известь сохраняется въ широкогорлыхъ банкахъ, плотно закупоренныхъ пробками. Послѣднія заливаются еще парафиномъ. Жестяные сосуды, служащіе часто для сохраненія ѣдкой извести, не защищаютъ послѣднюю въ достаточномъ размѣрѣ отъ доступа влаги и углекислоты.

Примѣненіе. Для приготовленія Aqua Calcariae (см. № 106) и какъ реактивъ напр. при приготовленіи Calcium carbonicum и Calcium phosphoricum. Техническое примѣненіе ѣдкой извести очень разностороннее и общеизвѣстное. Для фармацевта имѣетъ значеніе примѣненіе ѣдкой извести для сушки смолъ, травъ и т. д.

Известковое молоко представляетъ смѣсь 1 ч. гидрата кальція съ 15 ч. воды.

Calcaria saccharata, сахарная известь, употребляемая часто какъ противоядіе, приготовляется слѣдующимъ образомъ: 100 ч. гидрата кальція, 300 ч. порошка сахара и 1200 ч. воды дигерируютъ продолжительное время въ закрытой стклянкѣ. Фильтратъ выпариваютъ до суха, защищая его отъ углекислоты и сохраняютъ въ хорошо закупоренныхъ стклянкахъ.

106. Calcaria caustica soluta.

Aqua Calcis s. Calcariae. Solutio Hydratis Calcis. Растворъ ѣдкой извести въ водѣ. Известковая вода. Kalkwasser. Eau de chaux. Lime water.

Rp. Calcariae causticae partes duas..... 2
Aquae destillatae partes viginti..... 20
Aquae destillatae partes quinquaginta..... 50

Хорошая ѣдкая известь обливается 20 ч. холодной перегнанной воды, образовавшееся известковое молоко вливается въ бутыль, взбалтывается и оставляется въ покоѣ, для отстаиванія. Затѣмъ жидкость сливается съ осадка и отбрасывается, а на осадокъ наливается 50 ч. холодной перегнанной воды, жидкость сильно взбалтывается, бутыль тщательно закупоривается и, въ такомъ видѣ, сохраняется.

Для употребленія известковой воды, она сливается съ осадка, бутыль снова наполняется холодною перегнанною водою, сильно взбалтывается и оставляется въ покоѣ. Сливаніе известковой воды съ осадка и взбалтываніе послѣдняго со свѣжею холодною перегнанною водою продолжается до тѣхъ поръ, пока болѣе не получится насыщенной известковой воды.

Исторія. Какъ лѣкарство, известковую воду начали примѣнять въ серединѣ прошлаго столѣтія, но до половины текущаго столѣтія держали въ запасѣ уже фильтрованную воду. Второе изданіе нашей фармакопеи предписывало сохраненіе известковой воды надъ слоемъ гидрата кальція. Сливать съ осадка первую порцію жидкости было предложено Hager'омъ (см. Hager. Commentar z. Pharm. Germ. I).

Приготовленіе. Первымъ дѣломъ является тутъ гашеніе достаточнаго количества (ѣдкой) извести. Для этого выбираются возможно чистые куски. Фармакопея предписываетъ 2 ч. извести обливать 20 ч. перегнанной воды. Но такъ какъ различные сорта извести при гашеніи не относятся одинаково, и даже простая операція гашенія извести должна быть произведена съ умѣніемъ, то не наливаютъ все количество воды одновременно, а поступаютъ слѣдующимъ образомъ:

Отобранные и взвѣшенные куски извести помѣщаютъ въ достаточно объемистую фарфоровую чашку и обливаютъ ихъ медленно водою при помощи промывательной стклянки. Воды не наливаютъ больше, чѣмъ сейчасъ-же можетъ всасываться. Намоченные такимъ образомъ куски оставляютъ на 1—5 минутъ. Если послѣ этого они

оказываются совершенно сухими или не выдѣляютъ паровъ, то прибавляютъ еще немного воды, при чемъ выдѣленіе паровъ сдѣлается сильнѣе и куски распадаются вспучиваясь и съ трескомъ. Прибавляя по временамъ немного воды къ находящимся въ реакціи кускамъ получается сухой гидратъ извести. Куски, распадающіеся медленно, лучше всего удаляются.

При гашеніи ѣдкая известь (окись кальція) превращается въ гидрокись (гидратъ окиси) кальція, поглощая при этомъ воду, которой прибавляется по фармакопеѣ 20 частей; при этомъ въ концѣ концовъ получается жидкая кашица (известковое молоко).

$$\underset{\text{окись кальція}}{CaO} + H_2O = \underset{\text{гидроокись кальція.}}{Ca<\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}}$$

Известковое молоко помѣщаютъ въ бутыль, которая ею наполняется совершенно, добавленіемъ при надобности чистой перегнанной воды и тщательно закупоривается. Черезъ нѣкоторое время (6 часовъ) прозрачная жидкость сливается съ нерастворившейся гидрокиси кальція и отбрасывается, а на остатокъ наливается 50 ч. холодной перегнанной воды. Чтобы получить насыщенную известью воду, необходимо бутыль почаще взбалтывать въ слѣдующіе 1—2 дня и не пользоваться водою раньше этого срока.

Первый растворъ удаляется по слѣдующимъ причинамъ: известковый камень, служащій для приготовленія ѣдкой извести, содержитъ, кромѣ углекальціевой соли, обыкновенно еще немного глины (кремнеалюминіевой соли) и вывѣтрившагося полеваго шпата (кремнеалюминіевокаліевой соли). При выжиганіи известковаго камня полевой шпатъ разлагается и образуетъ кремнекальціевую соль и окись калія (ѣдкое кали).— Эти, находящіеся всегда въ жженой извести, слѣды ѣдкаго кали должны быть предварительно удалены.

Въ химическомъ отношеніи известковая вода представляется какъ насыщенный водный растворъ гидрокиси кальція ($Ca(OH)_2 = 74$). О растворимости гидрокиси кальція въ водѣ имѣются слѣдующія данныя: 1000 ч. воды растворяютъ при 15° С. 1,652 ч. гидрокиси кальція (соотвѣтствующихъ 1,25 ч. окиси кальція Ca O). При 100° С. растворяютъ 1000 ч. воды около 0,83 ч. гидрокиси кальція. Слѣдовательно гидрокись кальція растворяется въ водѣ легче при обыкновенной температурѣ, чѣмъ при температурѣ кипѣнія. Вслѣдствіе этого мутнѣетъ прозрачная (насыщенная) известковая вода при нагрѣваніи, выдѣляя гидрокись кальція въ видѣ микроскопическихъ кристалликовъ.

Свойства. Фильтрованная известковая вода представляетъ прозрачную, безцвѣтную жидкость, безъ запаха, со щелочнымъ, землянымъ вкусомъ. Красная лакмусовая бумага синѣетъ, куркумовая — бурѣетъ, при вдуваніи на воду (особенно выдыхаемаго воздуха), а также и отъ раствора щавелевоамміачной соли она мутнѣетъ. При взбалтываніи съ равнымъ количествомъ льнянаго масла долженъ получиться однообразный линиментъ. Нагрѣтая въ пробиркѣ до кипѣнія она мутнѣетъ, выдѣляя микроскопическіе кристаллы (см. выше),

100 ccm. фильтрованной известковой воды, смѣшанные съ 4 ccm. нормальной соляной кислоты, не должны давать кислой жидкости. Это испытаніе, имѣющее цѣлью опредѣлить присутствіе требуемаго количества гидрокиси извести въ водѣ, производится такъ: къ 100 ccm. известковой води прибавляютъ нѣсколько капель раствора фенолфталеина и въ красную жидкость впускаютъ 4 ccm. нормальной соляной кислоты. При этомъ должно сохраняться красное окрашиваніе. Разложеніе происходитъ по слѣдующему уравненію:

$$\underset{74}{Ca(OH)_2} + \underset{2\times36,5}{2\,HCl} = 2\,H_2O + CaCl_2$$

Изъ этого слѣдуетъ, что 1 ccm. нормальной соляной кислоты, содержащій 0,0365 g. HCl, насыщаетъ 0,037 g. $Ca(OH)_2$.

$$4 \times 0{,}037 = 0{,}148 \text{ g. } Ca(OH)_2.$$

Слѣдовательно, 100 ccm. известковой воды должны содержать не менѣе 0,148 g. $Ca(OH)_2$, соотвѣтствующихъ 0,112 g. CaO. Известь находится въ известковой водѣ какъ гидрокись кальція, такъ какъ углекальціевая соль въ водѣ почти не растворяется.

Сохраненіе. Гидрокись кальція жадно поглощаетъ углекислоту изъ воздуха, образуя углеизвестковую соль, въ виду чего известковая вода сохраняется въ плотно закупоренныхъ и завязанныхъ стклянкахъ. Стеклянныя пробки покрываются со временемъ углекальціевою солью и дѣлаются не плотными. Глиняные сосуды вообще не пригодны для сохраненія известковой воды.

Такъ какъ на поверхности известковой воды, подвергнутой въ открытомъ сосудѣ дѣйствію воздуха, образуется углекальціевая соль, которая опускается на дно, чтобы дать возможность образованію новаго слоя углеизвестковой соли, то можетъ случиться, что въ сосудѣ, не плотно закупоренномъ, все количество гидрокиси кальція превращается въ углекислую соль и, покрывая находящійся на днѣ сосуда слой кальція, препятствуетъ растворенію послѣдняго въ водѣ. Для устраненія такого неудобства, слѣдовало бы по истеченіи извѣстнаго времени, напр., черезъ каждыя 4, 8 или 16 недѣль, смотря по количеству требуемой известковой воды, приступать къ изготовленію свѣжаго количества препарата.

Отпускъ. Известковая вода фильтруется передъ отпускомъ. Содержимое штанглаза крѣпко взбалтывается и спустя 1 минуту отфильтровывается потребное количество воды. Фильтрація не представляетъ никакихъ затрудненій и совершается быстро. Сливаніе воды съ осадка, безъ фильтрованія, какъ это допускаетъ фармакопея, не можетъ быть удовлетворительнымъ, такъ какъ поверхность воды всегда покрыта тонкимъ слоемъ углеизвестковой соли. Фильтруемая вода должна имѣть обыкновенную тепературу отъ 10 — 16°.

Примѣненіе. Известковую воду принимаютъ или въ чистомъ видѣ, или съ бульономъ, молокомъ или ароматическою водою по 25 — 250 g. pro dosi при ненормальномъ образованіи кислотъ въ желудкѣ, при язвахъ въ кишкахъ, поносахъ у дѣтей, при отнятіи ихъ отъ груди, хроническихъ кровяныхъ поносахъ, при туберкулезѣ, хроническомъ бронхитѣ, хроническомъ катаррѣ мочеваго пузыря, альбуминуріи. Наружно она употребляется для обмыванія и примочекъ при ожогахъ, (какъ полоскательное и т. д.) Много-употребляемое средство при ожогахъ представляетъ Linimentum Calcis, смѣсь равныхъ частей известковой воды съ льнянымъ масломъ. Известковая вода еще употребляется для смазыванія или вдыханія, съ цѣлью растворенія крупозныхъ или дифтеритныхъ перепонокъ, которыя расплываются въ ней довольно легко.

*107. Calcium boroglycerinatum.

Calcium glycerinoboricum s. glyceroboricum. Глицериноборнокальціевая соль.

Rp. Calcariae causticae hydratae partes octo..... 8
Acidi borici crystallisati partes viginti quinque.. 25
Glycerini partes septuaginta sex..... 76

Гашеная ѣдкая известь, полученная изъ мрамора, растирается съ борною кислотою въ фарфоровой чашкѣ, затѣмъ примѣшивается глицеринъ и смѣсь нагрѣвается въ песчаной банѣ до тѣхъ поръ, пока вѣсъ ея не перестанетъ умѣньшаться и нѣсколько капель, налитыя на гладкую металлическую пластинку, не застынутъ въ стекловидную массу. Послѣ этого масса разливается на каменную плиту, измельчается на кусочки и послѣдніе сохраняются въ хорошо закупоренной банкѣ.

Глицериноборнокальціевая соль представляетъ аморфную, хрупкую, твердую, прозрачную и почти безцвѣтную массу, блестящаго излома, безъ запаха, весьма слабаго вкуса. Изъ воздуха поглощаетъ влагу и расплывается. Плавится при 150°. Легко растворяется въ водѣ и спиртѣ. (См. также № 16).

108. Calcium carbonicum praecipitatum.

Calcaria carbonica pura. Carbonas Calcis praecipitatus. Осажденная углекальціевая соль. Чистая углекислая известь. Calciumcarbonat. Reines oder praecipitirtes kohlensaures Calcium. Kohlensaurer Kalk. Carbonate de chaux. Praecipitated carbonate of lime.

Мѣстонахожденіе въ природѣ и продажный товаръ. Углекислая известь или углекальціевая соль повсюду распространена въ природѣ, въ нѣкоторыхъ мѣстахъ она образуетъ громаднѣйшія залежи. Главнѣйшіе минералы, содержащіе углекальціевую соль, слѣдующіе:

1) **Известковый шпатъ,** встрѣчающійся во всѣхъ горныхъ породахъ; образуетъ ромбоэдрическіе, безцвѣтные, прозрачные кристаллы. Особенно цѣнится имѣющій двойное преломленіе свѣта исландскій двойной шпатъ.

2) **Арагонитъ,** рѣдкій минералъ, кристаллизуется въ прямыхъ, ромбическихъ столбикахъ.

3) **Мраморъ,** зернисто-кристаллическая углекальціевая соль въ первозданной и переходной горной областяхъ. Бѣлый мраморъ предоставляетъ почти чистую углекальціевую соль.

4) **Известнякъ,** плотнаго строенія и раковистаго излома. Въ переходной области, во вторичной (флецовой) и третичной формаціяхъ. Содержитъ рядомъ съ углекальціевою солью еще щелочи, магнезію, глиноземъ, желѣзо, марганецъ, кремневую кислоту.

5) **Мѣлъ** состоитъ преимущественно изъ раковинъ микроскопическихъ „Foraminiferae“ и содержитъ немного глинозема и желѣза. Измолотый и отмученный мѣлъ называется „Creta laevigata“.

6) **Известковый туффъ** образуетъ порозныя, землистыя массы.

7) **Сталактиты и сталагмиты** образуютъ въ нѣкоторыхъ пещерахъ наросты изъ углекальціевой соли. Первые спускаются сверху внизъ, а послѣдніе образуются на днѣ пещеръ.

Въ животномъ царствѣ углекальціевая соль образуетъ главную составную часть коралловъ, раковинъ, яичной скорлупы, затѣмъ второстепенную составную часть костей и находится въ твердыхъ испражненіяхъ нѣкоторыхъ животныхъ. Наконецъ, она встрѣчается въ золѣ почти всѣхъ растеній.

Приготовленіе. Обыкновенно пользуются бѣлымъ мраморомъ и приготовляютъ растореніемъ его въ 12% простой соляной кислотѣ растворъ хлористаго кальція. Для окисленія находящихся въ послѣднемъ солей закиси желѣза, слабокислый растворъ смѣшиваютъ съ кашицею изъ хлориновой извести и воды. Затѣмъ растворъ нагрѣваютъ съ достаточнымъ количествомъ известковаго молока. Послѣднее выдѣляетъ совершенно желѣзо и марганецъ, а также почти совершенно магнезію, въ видѣ ихъ гидрокисей. Послѣ этого можно считать жидкость за чистый растворъ хлористаго кальція; ее фильтруютъ, опредѣляютъ удѣльный вѣсъ и изъ послѣдняго посредствомъ таблицы—содержаніе хлористаго кальція $Ca\,Cl_2$. Затѣмъ осаждаютъ изъ

Рис. 86. Calcium carbonicum praecipitatum.

Рис. 87. Conchae praeparatae.

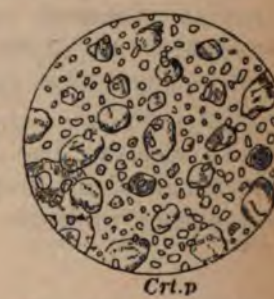


Рис. 88. Creta laevigata. Увел. въ 3—400 разъ.

раствора углекальціевую соль, прибавляя немного болѣе раствора угленатріевой соли, чѣмъ требуется по формулѣ. На 111 ч. $Ca\,Cl_2$ требуется 286 ч. (круглымъ числомъ 300 ч.) кристаллизованной угленатріевой соли.

$$\underset{111}{Ca\,Cl_2} + \underset{286}{Na_2\,CO_3\,.\,10\,H_2O} = Ca\,CO_3 + 2\,Na\,Cl + 10\,H_2O.$$

Послѣ выдѣленія желѣза и марганца гидрокисью кальція фильтратъ имѣетъ щелочную реакцію, вслѣдствіе образованія основнаго хлористаго кальція. Въ такомъ случаѣ раствору придаютъ слабо-кислую реакцію, прибавляя къ нему соляную кислоту.

При осажденіи углекальціевой соли важную роль играетъ температура, при которой производится операція.

Осаждая при обыкновенной температурѣ, получаютъ очень мелкій осадокъ, трудно поддающійся промыванію, хотя онъ со временемъ и дѣлается кристаллическимъ. Въ кипящемъ растворѣ получается сейчасъ-же плотный, тяжелый осадокъ, имѣющій кристаллическую форму арагонита.

Хотя фармакопея объ этомъ умалчиваетъ, но можно посовѣтовать производить осажденіе при 80 — 90° С. Такой осадокъ довольно легко промывается. Его сперва промываютъ обливаніемъ простою водою и осажденіемъ, затѣмъ на полотняной колаторкѣ перегнанною водою, пока въ подкисленномъ азотной кислотою фильтратѣ азотносеребряная соль болѣе не вызоветъ мути. Остатокъ затѣмъ просушивается.

Свойства. Оффицинальная углеизвестковая соль образуетъ аморфный, весьма нѣжный, совершенно бѣлый порошокъ, уд. вѣса 2,72, безъ запаха и вкуса, пристающій къ языку и состоящій изъ микроскопическихъ, ромбоэдрическихъ, прозрачныхъ кристалликовъ. Порошокъ

растворяется въ 20,000 — 30,000 ч. холодной воды, легче — въ водѣ, содержащей углекислоту, образуя двууглекальціевую соль. Легко растворяется въ уксусной, соляной и азотной кислотахъ, при чемъ выдѣляется угольный ангидридъ.

Въ растворѣ соли въ уксусной кислотѣ, отъ прибавленія амміака и щавелевоамміачной соли, осаждается щавелевокальціевая соль. При 400° углекальціевая соль начинаетъ терять угольный ангидридъ, а при дальнѣйшемъ накаливаніи получается окись кальція.

Углекальціевая соль содержитъ 56% окиси кальція и 44% угольнаго ангидрида; ея формула = $CaCO_3$, частичный вѣсъ = 100.

Испытаніе. При растореніи въ уксусной кислотѣ (слѣдуетъ употреблять разведенную уксусную кислоту) должна выдѣляться углекислота.

Въ уксуснокисломъ растворѣ образуется по прибавленіи щавелевоамміачной соли бѣлый осадокъ, состоящій изъ щавелевокальціевой соли $C_1O_4Ca + H_2O$, растворимый въ соляной и азотной кислотахъ. (Реакція опредѣленія тождества).

При взбалтываніи 1 ч. препарата съ 50 ч. воды и процѣживаніи жидкости, послѣдняя не должна окрашивать красную лакмусовую бумагу въ синій цвѣтъ (она должна быть нейтральна). При выпариваніи жидкости до суха, не должно получаться вѣсомаго остатка. Щелочная реакція и остатокъ послѣ выпариванія давали бы поводъ заключить, что препаратъ не былъ достаточно промытъ, что въ немъ еще находится угленатріевая соль[1]).

Въ растворѣ препарата (1:50), приготовленнаго при помощи азотной кислоты (берутъ 1 g. углекальціевой соли, 4 g. разведенной азотной кислоты и 45 g. воды), отъ прибавленія раствора азотнобаріевой соли, не должно тотчасъ-же образовываться мути (бѣлая муть указываетъ на сѣрную кислоту). Отъ азотносеребряной соли допускается слабая муть; слѣды соляной кислоты или хлористаго натрія, значитъ, допускаются. (О препаратѣ, свободномъ отъ хлора, см. ниже).

Растворъ препарата въ подкисленной соляною кислотою водѣ (1:50), отъ прибавленія избытка амміака, не долженъ давать мутности. Приведенною реакціею опредѣляется присутствіе солей такихъ металловъ, которыя даютъ осадки съ амміакомъ, преимущественно окиси желѣза, глинозема и фосфорнокальціевой соли. Въ присутствіи желѣза выдѣлялись бы буроватыя хлопья, въ присутствіи послѣднихъ—безцвѣтные. Наблюденіе не простирается, однакожъ, болѣе ¼ часа времени, такъ какъ на открытомъ воздухѣ изъ раствора хлористаго кальція, содержащаго амміакъ, выдѣляется углекальціевая соль.

Приготовленный изъ 1 g. углекальціевой соли 4 — 5 g. соляной кислоты и разбавленный водою до 50 ccm. растворъ не долженъ измѣняться отъ прибавленія 0,5 ccm. (8 капель) раствора желтой кровяной соли. За появленіемъ реакціи слѣдятъ не болѣе 1 минуты, по приведеннымъ уже неоднократно причинамъ. Синее окрашиваніе указываетъ на желѣзныя соли (соли окиси желѣза), красное окрашиваніе на мѣдныя соли. Растворъ долженъ имѣть кислую реакцію.

[1]) Слѣдуетъ остерегаться, употреблять подобный препаратъ для приготовленія зубныхъ порошковъ; углекальціевую соль, назначенную для чистки зубовъ, слѣдуетъ всегда испытывать на вкусъ.

Примѣненіе. Принятая внутрь, углекальціевая соль нейтрализуетъ свободную кислоту въ первыхъ пищеварительныхъ путяхъ, выдѣляя углекислоту при образованіи соотвѣтствующей соли кальція; избытокъ углекальціевой соли удаляется съ испраженіями. Часть кальціевой соли всасывается и примѣняется организмомъ для образованія костей. Углекальціевая соль назначается по 0,5—1,0—1,5 g. при чрезмѣрномъ образованіи кислотъ въ желудкѣ, при поносахъ, болѣзняхъ костей, скрофулезѣ. Наружно она служитъ какъ нѣжная присыпка, но преимущественно употребляется для составленія зубныхъ порошковъ.

Для испытанія бензойной кислоты требуется углекальціевая соль, совершенно свободная отъ хлора. Таковая получается, лучше всего, осажденіемъ раствора азотнокальціевой соли угленатріевою солью.

---

109. Calcium hypochlorosum.

Calcaria hypochlorosa s. chlorata. Hypochloris Calcis. Хлорноватистокальціевая соль. Хлориновая или бѣлильная известь. Хлорноватистокислая известь. Chlorkalk. Unterchlorigsaure Kalkerde. Hypochlorite de chaux. Chlorure de chaux. Sous-chlorure de chaux. Chlorinated lime. Bleaching powder.

Исторія. Въ 1798 г. Tennant'омъ былъ пущенъ въ торговлю жидкій препаратъ для бѣленія, который онъ получалъ дѣйствіемъ хлора на известковое молоко. Въ слѣдующемъ 1799 г. названный фабрикантъ началъ приготовленіе называемаго теперь „хлориновою известью“ препарата и ввелъ его въ продажу подъ названіемъ: „сухой бѣлильный порошокъ Tennant'a“.

Приготовленіе. Послѣднее производится заводскимъ путемъ въ обширнѣйшихъ размѣрахъ посредствомъ дѣйствія газообразнаго хлора [1]) на гидрокись кальція.

Гасятъ возможно чистую ѣдкую известь такъ, чтобы получаемая гидрокись кальція содержала небольшой, по отношенію къ формулѣ, избытокъ воды; совершенно свободный отъ лишней воды гидратъ кальція поглощаетъ хлоръ слишкомъ медленно, между тѣмъ, какъ въ присутствіи большаго избытка воды образуются комки. Гид-

---

[1]) Болѣе новые способы, употребляемые въ фабричномъ производствѣ, имѣютъ задачею или совершенное удаленіе изъ процесса марганца или возстановленіе послѣдняго.

1) Способъ Weldon'a. Получаемые при добываніи хлора изъ перекиси марганца и соляной кислоты растворы хлористаго марганца смѣшиваются съ гидрокисью кальція (въ отношеніи $Mn\,Cl_2 : 2\,Ca\,(OH)_2$). При этомъ образуется хлористый кальцій и смѣсь гидрата закиси марганца съ гидратомъ окиси кальція $Mn\,(OH)_2\,Ca\,(OH)_2$. Эта смѣсь подвергается дѣйствію воздуха при 70°, при чемъ закись марганца насыщается кислородомъ и превращается въ перекись марганца, образующую съ известью марганцовистокальціевую соль $Mn\,O_3\,Ca$. Послѣднее соединеніе снова поступаетъ въ производство вмѣсто перекиси марганца.

2) Способъ Hurter-Deacon'a. Смѣсь хлористоводороднаго газа и воздуха проводятъ надъ раскаленными пористыми кирпичами, пропитанными растворомъ сѣрномѣдной соли, $2\,HCl + O = H_2\,O + Cl_2$. Полученный такимъ образомъ хлоръ сильно разбавленъ другими газами, вслѣдствіе чего онъ имѣетъ только ограниченное примѣненіе.

3) Способъ Weldon-Pechiney. Хлористый магній превращаютъ смѣшиваніемъ съ окисью магнія въ хлорокись магнія и послѣднюю, просушенную, накаливаютъ до 1000° при доступѣ достаточнаго количества воздуха. Выдѣляются соляная кислота, значительное количество свободнаго хлора и въ остаткѣ получается окись магнія.

ратъ кальція разстилается на подкладкахъ въ свинцовыхъ камерахъ, напр., 20 метровъ длины и вышины роста человѣка. Слою извести даютъ 7—10 cm. толщины, для увеличенія поверхности въ немъ проводятъ борозды. Подкладки дѣлаютъ изъ кирпичей, покрытыхъ асфальтомъ, или изъ осмоленнаго дерева. Хлоръ поступаетъ въ камеру сверху и вытѣсняетъ воздухъ, уходящій черезъ другое отверстіе. По уходѣ воздуха послѣднее отверстіе закрывается и поглощеніе хлора известью происходитъ въ началѣ быстро, но подъ конецъ сильно замедляется. Температура въ камерѣ не должна превышать 25° C., въ противномъ случаѣ образуется хлорноватокальціевая соль $Ca(ClO_3)_2$. Обыкновенно соединяютъ нѣсколько камеръ вмѣстѣ, причемъ свѣжій хлоръ сперва соприкасается съ почти готовою бѣлильною известью, а разжиженный — со свѣжимъ гидратомъ извести. Камера выдѣляется изъ ряда, когда находящійся въ ней газъ болѣе не теряетъ зеленаго цвѣта, что служитъ признакомъ, что известь насыщена хлоромъ.

Получаемая фабричнымъ способомъ бѣлильная известь обыкновенно содержитъ 36% дѣйствующаго хлора; приготовляя препаратъ въ небольшихъ размѣрахъ, можно получить бѣлильную известь съ 40 — 42% дѣйствующаго хлора.

Химія. Главныя составныя части бѣлильной извести слѣдующія: хлорноватистокальціевая соль $Ca(OCl)_2$, хлористый кальцій $CaCl_2$, гидрокись кальція $Ca(OH)_2$ и рядомъ съ ними различныя количества влаги и посторонннихъ примѣсей. Главнѣйшую составную часть представляетъ хлорноватистокальціевая соль.

При дѣйствіи на холодѣ хлора на гидратъ кальція образуется хлорноватистокальціевая соль по слѣдующему уравненію:

$$\underset{\text{гидратъ кальція}}{2\,Ca(OH)_2} + \underset{\text{хлоръ}}{4\,Cl} = \underset{\text{хлорноватисто-кальціевая соль}}{Ca(OCl)_2} + \underset{\text{хлористый кальцій.}}{CaCl_2} + 2\,H_2O$$

Приведенная формула показываетъ также происхожденіе хлористаго кальція въ бѣлильной извести, но не даетъ объясненія присутствія гидрата кальція, находящагося въ ней, даже приготовленной самымъ тщательнымъ образомъ, въ количествѣ 6—7%.

Вообще до сихъ поръ еще не выяснены причины, обусловливающія присутствіе гидрата кальція въ бѣлильной извести; по этому поводу существуетъ множество предположеній, имѣющихъ цѣлью выяснить также вопросъ о строеніи хлориновой извести. Болѣе важныя изъ упомянутыхъ предположеній мы приводимъ въ слѣдующемъ:

1) Бѣлильная известь представляетъ механическую смѣсь хлорноватистокальціевой соли съ хлористымъ кальціемъ и гидратомъ кальція. Образованіе препарата происходитъ согласно выше приведенной формулѣ; присутствіе гидрата кальція объясняется тѣмъ, что частицы послѣдняго облекаются уже образовавшеюся хлориновою известью и, слѣдовательно, не подвергаются реакціи. Согласно этому составъ хлориновой извести выражается слѣдующимъ образомъ: $Ca(OCl)_2 + CaCl_2 + x\,Ca(OH)_2$. Противъ такого объясненія, однакожъ, говоритъ то обстоятельство, что хлориновая известь не очень гигроскопична, что опять не согласуется съ присутствіемъ довольно значительнаго количества свободнаго хлористаго кальція.

2) Въ хлориновой извести хлорноватистокальціевая соль и хлористый кальцій образуютъ химическое соединеніе, гидратъ же кальція представляетъ случайную примѣсь по указаннымъ подъ 1) причинамъ. Поэтому химическій составъ препарата можетъ быть выражаемъ въ слѣдующей формулѣ:

$$a)\left[Ca<\begin{matrix}OCl\\Cl\end{matrix}\right]_2 + x\,Ca(OH)_2 \text{ или}$$

$$b)\left[Ca<\begin{matrix}OCl\\OCl\end{matrix}\cdot Ca\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right] + x\,Ca(OH)_2.$$

На самомъ дѣлѣ формулы a) и b) выражаютъ одно и то же. За существованіе такого двойнаго соединенія вообще, говоритъ незначительная гигроскопичность хлориноваго кальція, за формулу b) — существованіе бѣлильнаго литія, который несомнѣнно долженъ имѣть составъ $LiOCl . LiCl$.

3) По Stahlschmidt'y образуется при дѣйствіи хлора на гидратъ кальція сперва хлористый кальцій и основная хлорноватистокальціевая соль:

$$3\,Ca(OH)_2 + 4\,Cl = 2\left[Ca<\begin{matrix}OCl\\OH\end{matrix}\right] + Ca\,Cl_2 + 2\,H_2O$$

основная хлорноватистокальціевая соль.

Эта основная соль распадаетъ, будто, подъ дѣйствіемъ воды на хлорноватистокальціевую соль и гидрокись кальція:

$$\left[Ca<\begin{matrix}OCl\\OH\end{matrix}\right]_2 = Ca(OH)_2 + Ca(OCl)_2.$$

Согласно послѣдней теоріи гидрокись кальція оказывается въ препаратѣ какъ продуктъ химической реакціи.

Свойства. Хлориновая известь представляетъ собою аморфный, бѣлый или бѣловатый, сухой порошокъ, со свойственнымъ запахомъ хлорноватистой кислоты, непріятнымъ вяжущимъ вкусомъ и щелочной реакціею.

При дѣйствіи свѣта и теплоты изъ бѣлильной извести медленно выдѣляется хлоръ и кислородъ, подъ дѣйствіемъ солнечныхъ лучей разложеніе не рѣдко сопровождается сильнымъ взрывомъ. Изъ воздуха она мало-по-малу притягиваетъ влагу и углекислоту, превращаясь въ смѣсь хлористаго кальція $CaCl_2$ съ хлорноватокальціевою $Ca(ClO_3)_2$ и углекальціевою солями $CaCO_3$.

При растираніи или взбалтываніи хлориновой извести съ 10—11 ч. воды [1]) растворяются хлорноватистокальціевая соль и хлористый кальцій, между тѣмъ какъ гидрокись кальція остается нерастворенною. Процѣженный растворъ прозраченъ, безцвѣтенъ, окрашиваетъ красную лакмусовую бумагу въ синій цвѣтъ, а затѣмъ обезцвѣчиваетъ ее посредствомъ выдѣляющагося кислорода.

При обработкѣ избыткомъ кислотъ сѣрной или соляной выдѣляется весь хлоръ въ видѣ свободнаго (дѣйствующаго) хлора, т. е. 1 частица хлорноватистокальціевой соли и 1 частица хлористаго кальція даютъ 4 атома хлора:

$$Ca(OCl)_2 . CaCl_2 + 4\,HCl = 2\,H_2O + 2\,CaCl_2 + 4\,Cl.$$

$$Ca(OCl_2)_2 . CaCl_2 + 2\,H_2SO_4 = 2\,H_2O + 2\,CaSO_4 + 4\,Cl.$$

Выдѣленіе хлора изъ хлорной извести совершается также при дѣйствіи уксусной кислоты и даже углекислоты воздуха.

Въ подкисленномъ уксусною кислотою и фильтрованномъ растворѣ хлориновой извести, отъ прибавленія раствора щавелевоаммиачной соли, осаждается бѣлая щавелевокальціевая соль.

Испытаніе. Хлориновая известь должна имѣть свойственный ей запахъ; она не должна быть влажною или расплывшеюся и, на оборотъ, не должна быть слишкомъ сухою, что указывало бы на содержаніе большаго количества хлорноватокальціевой соли.

Хлориновая известь должна содержать не менѣе 25% дѣйствующаго хлора.

Для опредѣленія послѣдняго фармакопея предписываетъ слѣдующій эмпирическій способъ испытанія (хлориметрія).

---

[1]) Немного воды растворяетъ преимущественно хлористый кальцій, бо́льшее количество извлекаетъ также и хлорноватистокальціевую соль.

1,9 g. чистаго желѣзнаго купороса растворяютъ въ 20 g. воды, прибавляютъ 5 g. чистой соляной кислоты, уд. в. 1,12, и къ этому раствору, заключающемуся въ объемистой стклянкѣ съ притертою пробкою, прибавляютъ смѣсь 1 g. хлориновой извести, растертой съ 30 g. воды, сильно взбалтываютъ и оставляютъ на $^1/_2$ часа. При вскрытіи стклянки обнаружится запахъ хлора, если въ хлориновой извести содержится болѣе 25% его. Наконецъ, жидкость процѣживаютъ и къ ней прибавляютъ нѣсколько капель свѣжеприготовленнаго раствора красной кровяной соли, отъ которой не должно образоваться синяго осадка. (Одна часть хлора превращаетъ 7,8 ч. кристаллизованной сѣрножелѣзистой соли, въ соль окиси).

Реакція основывается на томъ, что 2 частицы сѣрножелѣзистой соли (желѣзнаго купороса) въ присутствіи воды и свободной сѣрной кислоты даютъ съ 2 атомами хлора 1 частицу сѣрножелѣзной соли и 2 частицы соляной кислоты:

$$2\,FeSO_4 + H_2SO_4 + Cl_2 = Fe_2(SO_4)_3 + 2\,HCl.$$

Сѣрножелѣзистая соль приготовляется для данной цѣли слѣдующимъ образомъ: чистые, свободные отъ ржавчины гвозди растворяются въ разведенной сѣрной кислотѣ, при нагрѣваніи; еще теплый растворъ фильтруется въ крѣпкій спиртъ (приблизительно въ 2 объема раствора). Въ осадкѣ получается синій порошокъ, который собирается на фильтрѣ, промывается спиртомъ, просушивается между пропускною бумагою на воздухѣ, до исчезновенія запаха спирта и сохраняется въ хорошо закупоренныхъ стклянкахъ.

Приготовленная такимъ образомъ сѣрножелѣзистая соль имѣетъ формулу $FeSO_4 + 7\,H_2O$; ея частичный вѣсъ = 278, двойное количество послѣдняго, т. е. $278 \times 2 = 556$ ч. превращаются $2 \times 35{,}5 = 71$ ч. хлора въ сѣрнокислую соль окиси желѣза. Дѣйствующія количества относятся, слѣдовательно какъ 71 : 556 или, при употребленіи малыхъ цифръ, какъ 0,25 : 1,9, т. е. для превращенія 1,9 g. сѣрножелѣзистой въ сѣрножелѣзную соль (окись желѣза) требуется 0,25 g. хлора, которые должны находиться въ 1 g. хлориновой извести.

Полное превращеніе соли закиси въ соль окиси опредѣляется прибавленіемъ раствора красной кровяной соли, которая съ закисью желѣза даетъ синій осадокъ. Растворъ красной кровяной соли приготовляется каждый разъ свѣжій, такъ какъ онъ легко разлагается и тогда содержитъ желтую кровяную соль, дающую съ окисью желѣза синій осадокъ, при чемъ легко получаются ошибочные результаты.

Для точнаго опредѣленія свободнаго хлора титрованіемъ примѣняютъ іодометрическій способъ, поступая слѣдующимъ образомъ:

0,5 g. изслѣдуемой хлориновой извести, взятой изъ средины запаса, взбалтываютъ въ эрленмейеровской колбочкѣ съ 100 ccm. воды, затѣмъ смѣшиваютъ съ растворомъ 1 g. іодистаго калія въ 20 ccm. воды и подкисляютъ жидкость 20 каплями соляной кислоты. Освобожденный свободнымъ хлоромъ іодъ окрашиваетъ жидкость въ бурокрасный цвѣтъ. Теперь прибавляютъ столько $^1/_{10}$-нормальнаго раствора тіосѣрнонатріевой соли, пока жидкость не получитъ свѣтложелтый цвѣтъ, прибавляютъ немного раствора крахмала и титруютъ голубую (вслѣдствіе образованія іодистаго крахмала) жидкость до обезцвѣченія. Для этого должно потребоваться не менѣе 32,5 ccm. $^1/_{10}$-нормальнаго раствора тіосѣрнонатріевой соли.

Разложеніе іодистаго калія хлоромъ происходитъ слѣдующимъ образомъ:

$$2\,KJ + \underset{2\times35{,}5=71}{Cl_2} = 2\,KCl + \underset{2\times127=254}{J_2}$$

Связываніе освободившагося іода выражается въ слѣдующей формулѣ:

$$\underset{2\times127=254}{J_2} + 2\,[\underset{2\times248=496}{Na_2S_2O_3} + 5\,H_2O] = 2\,NaJ + S_4O_6Na_2 + 10\,H_2O$$

Изъ этого слѣдуетъ, что 496 ч. тіосѣрнонатріевой соли указываютъ на 254 ч. іода или 71 ч. хлора.

Находящіеся въ 1 ccm. $^1/_{10}$-нормальнаго раствора тіосѣрнонатріевой соли 0,0248 g. $Na_2S_2O_3+5\,H_2O$ насыщаютъ ровно 0,0127 g. іода или 0,00355 хлора.

Слѣдовательно насыщаютъ 32,5 ccm. $= 32{,}5 \times 0{,}00355$ g. $= 0{,}12496$ g. хлора.

Такое количество должно находиться въ 0,5 g. хлориновой извести, изъ чего слѣдуетъ, что послѣдняя должна содержать не менѣе 25% свободнаго хлора.

Сохраненіе. Какъ уже сказано, подъ дѣйствіемъ свѣта и теплоты хлориновая известь разлагается и образуетъ хлористый кальцій и хлорноватокальціевую соль, выдѣляя хлоръ и кислородъ. Такая смѣсь очень гигроскопична, дѣлается мокрою и лишается способности, выдѣлять хлоръ на холодѣ подъ дѣйствіемъ кислоты.

Совѣтуется сохранять хлориновую известь въ хорошо закупоренныхъ банкахъ или деревянныхъ боченкахъ, въ прохладномъ и защищенномъ отъ свѣта мѣстѣ.

Неоднократно было замѣчено, что закрытыя, наполненныя хлориновою известью банки взрывались. Причиною взрыва считаютъ выше указанное разложеніе подъ дѣйствіемъ солнечнаго свѣта. Изъ этого получается тотъ выводъ, что не слѣдуетъ слишкомъ плотно закрывать сосуды съ хлориновою известью.

Но не смотря на всѣ мѣры предосторожности, содержаніе дѣйствующаго хлора въ хлориновой извести постепенно уменьшается, въ теченіе мѣсяца приблизительно на 0,6%.

Хлориновая известь отпускается въ глиняныхъ банкахъ, завязанныхъ бумагою; банки, содержащія болѣе значительныя количества, снабжаются деревянными крышками.

Дѣйствіе и примѣненіе. Зависимо отъ способности, легко выдѣлять свободный хлоръ, бѣлильная известь обладаетъ сильно дезинфицирующими свойствами, затѣмъ она дѣйствуетъ какъ прижигающее, вяжущее. Небольшія дозы, принятыя внутрь, не отличаются особымъ дѣйствіемъ, болѣе значительныя дозы прижигаютъ, вызываютъ рвоту и поносъ. Внутрь хлориновая известь рѣдко примѣняется (по 0,1—0,2—0,4 g.) при тифѣ, дизентеріи, скрофулезномъ воспаленіи железъ, легочномъ туберкулёзѣ; за то очень часто наружно, какъ дезинфицирующее, для присыпокъ, въ растворѣ (1 на 20—25 воды) для промыванія носа, для полосканія рта, спринцованія, перевязокъ и т. д. Въ смѣси съ слизистыми отварами, сахарнымъ сиропомъ и другими органическими веществами дѣйствующій хлоръ хлориновой извести болѣе или менѣе скоро исчезаетъ. Въ техникѣ хлориновая известь употребляется для бѣленія, затѣмъ въ красильномъ дѣлѣ, для удаленія сивухи изъ спирта и т. д. При дезинфекціи испражненій послѣднія обсыпаются хлориновою известью.

Кубики изъ хлориновой извести, для приготовленія хлорной воды см. у Chlorum solutum.

Отпускъ. Смѣси хлориновой извести съ горючими веществами легко нагрѣваются и нерѣдко взрываютъ. Подобныя смѣси составляютъ напр. 1) хлориновая известь, сѣра, — 2) хлориновая известь, сѣра, нашатырь, — 3) хлориновая известь, нашатырь (здѣсь можетъ образоваться даже хлористый азотъ, NCl_3, взрывающій даже въ самомъ незначительномъ количествѣ, — 4) хлориновая известь, летучія масла, бензинъ, керосинъ.

Аптекарь долженъ отказаться отъ производства смѣсей хлориновой извести съ нашатыремъ, которыя очень легко взрываютъ.

*110. Calcium hypochlorosum solutum.

Liquor s. Solutio Calcariae hypochlorosae s. chloratae. Hypochloris Calcis solutus. Растворъ хлорноватистокальціевой соли или хлориновой извести.

Rp. Calcii hypochlorosi partem unam..... 1
Aquae destillatae circiter partes decem..... 10

Хлорноватистокальціевая соль растирается въ ступкѣ съ водою, жидкость вливается въ стклянку, оставляется, при частомъ взбалтываніи, въ продолженіе нѣсколькихъ часовъ, потомъ процѣживается и на остатокъ въ фильтрѣ наливается еще столько воды, чтобы получилось двѣнадцать частей процѣженнаго раствора хлорноватистокальціевой соли.

Растворъ прозраченъ, безцвѣтенъ, свойственнаго запаха. Содержитъ не менѣе 2,5% дѣйствующаго хлора. Для испытанія растворяютъ 1,9 g. чистаго желѣзнаго купороса въ 20 ccm. воды, прибавляютъ 5 g. чистой соляной кислоты и къ этому раствору прибавляютъ 10 g. раствора хлорноватистокальціевой соли, сильно взбалтываютъ, черезъ $^1/_2$ часа фильтруютъ и испытываютъ растворомъ красной кровяной соли, отъ которой не должно происходить синяго осадка (см. Calcium hypochlorosum № 109).

Приготовляется ex tempore.

Для растворенія хлориновой извести всегда употребляютъ холодную воду, такъ какъ при нагрѣваніи образуется хлорноватокальціевая соль. Растворы всегда отпускаются фильтрованными. Растворъ хлориновой извести употребляется въ тѣхъ же случаяхъ и такъ же, какъ указано при Calcium hypochlorosum, № 109.

*111. Calcium hypophosphorosum.

Calcaria hypophosphorosa. Hypophosphis Calcis s. Calcariae. Calcaria subphosphorosa. Фосфорноватистокальціевая соль. Фосфорноватистокислая известь. Unterphosphorigsaurer Kalk. Hypophosphite de chaux. Hypophosphite of Calcium.

Исторія. Препаратъ введенъ въ медицину въ 1857 г. Churchill'емъ, какъ превосходное средство отъ чахотки, но другимъ врачамъ не удалось добиться въ подобныхъ случаяхъ какихъ либо удовлетворительныхъ результатовъ.

Приготовленіе. Известковое молоко, приготовленное изъ 12 ч. гашеной извести и 60—90 ч. воды, вливаютъ въ реторту, которая имъ наполняется не болѣе $^1/_3$ объема, и прибавляютъ 6 ч. желтаго фосфора. Колбу закрываютъ пробкою, въ

которую вставлены двѣ трубочки, одна предохранительная, нижній конецъ которой погружается въ известковую смѣсь, а другая—газоотводная, согнутая колѣнообразно. Одинъ конецъ послѣдней проходитъ сквозь пробку въ реторту, а другой оканчивается приблизительно на 2 cm. подъ холодной водою, находящеюся въ фарфоровой чашкѣ или другомъ открытомъ сосудѣ.

Составленный такимъ образомъ аппаратъ помѣщаютъ въ песчаную баню, которая затѣмъ медленно нагрѣвается до слабаго кипѣнія известковой смѣси. Образующійся при этомъ фосфористо-водородный газъ (PH_3) улетучивается. Во все время выдѣленія газа поддерживается кипѣніе смѣси. Если, впрочемъ, выдѣленіе газа сдѣлалось бы слишкомъ бурнымъ, то къ смѣси прибавляютъ черезъ предохранительную трубочку немного холодной воды и удаляютъ временно огонь изъ подъ песчаной бани.

По прекращеніи выдѣленія фосфористо-водороднаго газа известковой смѣси даютъ немного остыть и еще теплую жидкость отфильтровываютъ сквозь пропускную бумагу; остатокъ на фильтрѣ промываютъ горячею водою.

Собранныя жидкости выпариваютъ въ водяной банѣ, при осторожномъ нагрѣваніи (чтобы не произошелъ взрывъ отъ загоранія на воздухѣ выдѣляющагося при сильномъ нагрѣваніи фосфористо-водороднаго газа) до суха, остатокъ растворяютъ въ 8 ч. перегнанной воды, фильтруютъ сквозь бумагу и остатокъ на фильтрѣ, состоящій изъ углеизвестковой соли, промываютъ горячею водою.

Прозрачная жидкость выпаривается въ водяной банѣ при постоянномъ помѣшиваніи до суха или концентрированный растворъ оставляется для кристаллизаціи. Кристаллы собираются и просушиваются выжиманіемъ между пропускною бумагою. Получается около 4—5 ч. (Hager, Manuale pharm.).

Остатки въ колбѣ и на фильтрѣ, какъ содержащіе еще неразложившіеся части фосфора, выбрасываются въ отдаленномъ, безопасномъ въ пожарномъ отношеніи, мѣстѣ или, лучше всего, зарываются въ землю. Колбу и стеклянныя трубочки тщательно промываютъ разведенною азотною кислотою и оставляютъ на нѣкоторое время въ сыромъ мѣстѣ.

При приготовленіи фосфорноватистокальціевой соли необходимо имѣть въ виду слѣдующія свойства фосфористаго водорода. При нагрѣваніи фосфора съ щелочами образуется вмѣстѣ съ газообразнымъ (PH_3) еще жидкій фосфористый водородъ (P_2H_4), очень легко воспламеняющійся на воздухѣ, вслѣдствіе чего газообразный продуктъ, выходя изъ подъ воды на воздухъ, воспламеняется и сгораетъ въ фосфорную кислоту, образующую бѣлыя кольца; фосфористо-водородный газъ имѣетъ непріятный, чесночный запахъ, онъ очень ядовитъ и вдыханіе его въ самомъ незначительномъ количествѣ можетъ имѣть послѣдствіемъ смерть. Въ виду этого приготовленіе фосфорноватистокальціевой соли производится на открытомъ воздухѣ или подъ хорошей тягой, несмотря на превращеніе ядовитаго газа въ безвредное состояніе окисленіемъ его въ фосфорную кислоту.

Можно также пользоваться слѣдующею прописью, менѣе опасною, но требующею значительно больше времени:

Въ глиняной банкѣ смѣшиваютъ 10 ч. гашеной извести и 25 ч. перегнанной воды и прибавляютъ 4 ч. желтаго фосфора, измельченнаго предварительно взбалтываніемъ въ стклянкѣ съ горячею водою, до остыванія послѣдній. (Стклянку при этомъ завертываютъ въ полотенце). Смѣсь оставляютъ въ тепломъ мѣстѣ въ теченіе одной недѣли и замѣняютъ по временамъ испарившуюся воду свѣжею, или же при обыкновенной температурѣ—въ продолженіе нѣсколькихъ недѣль, часто помѣшивая, пока не прекратится выдѣленіе горючаго газа. Мѣсто должно быть выбрано такое, гдѣ выдѣляющійся ядовитый фосфористый водородъ не можетъ повредить здоровью. По прекращеніи выдѣленія газа прибавляютъ 30 ч. горячей воды, процѣживаютъ смѣсь сквозь полотно и остатокъ на колаторкѣ промываютъ горячею водою.

Въ отдѣженную прозрачную жидкость пропускаютъ углекислый газъ, пока еще получается осадокъ углекальціевой соли, жидкость отфильтровываютъ и выпариваютъ въ водяной банѣ при постоянномъ помѣшиваніи до суха или до образованія кристалловъ.

Свойства и химія. При нагрѣваніи ѣдкаго кальція съ фосфоромъ и водою образуется фосфорноватистокальціевая соль и выдѣляется фос-

фористый водородъ (трех-водородистый фосфоръ). Химическій процессъ выражается въ слѣдующемъ уравненіи:

$$3\,Ca(OH)_2 + 8\,P + 6\,H_2O = 3\,Ca(H_2PO_2)_2 + 2\,PH_3.$$

гидратъ кальція — фосфоръ — фосфорноватисто-кальціевая соль — фосфористый водородъ.

Одновременно образуется немного фосфорнокальціевой соли, которая въ водѣ не растворяется и удаляется при фильтрованіи. Препаратъ представляетъ кристаллическій, бѣлый порошокъ или мелкіе безводные, просвѣчивающіе столбики, горьковато-соленаго вкуса. Въ сухомъ видѣ соль не измѣняется на воздухѣ, такъ же и водный растворъ можетъ быть нагрѣваемъ до кипѣнія безъ разложенія въ отсутствіи воздуха, но подъ дѣйствіемъ воздуха соль окисляется и превращается медленно въ фосфорнокальціевую соль. Она растворяется въ 6 ч. воды, не растворяется въ спиртѣ. Препаратъ содержитъ 23,5% кальція и 76,5% фосфорноватистой кислоты.

Фосфорноватистая кислота и ея соли дѣйствуютъ, какъ сильные возстановители, вслѣдствіе чего кислота изъ многихъ растворовъ солей металловъ возстановляетъ металлъ, превращаясь при этомъ въ фосфорную кислоту; такъ напр., растворъ серебра образуетъ въ растворѣ фосфорноватистокальціевой соли бѣлый осадокъ, который скоро бурѣетъ, особенно при нагрѣваніи (превращаясь въ возстановленное серебро).

При сильномъ нагрѣваніи соли на фарфоровой пластинкѣ образуется самовоспламеняющійся фосфористоводородный газъ и остается около 80% фосфорнокальціевой соли: $Ca(H_2PO_2)_2 = CaHPO_4 + PH_3$.

Растворъ щавелевоамміачной соли осаждаетъ изъ раствора фосфорноватистокальціевой соли бѣлую щавелевокальціевую соль (реакція на кальцій).

Растворимыя соли кальція, барія и свинца не производятъ осадковъ въ растворѣ фосфорноватистокальціевой соли (отличіе отъ солей фосфористой и фосфорной кислотъ).

Испытаніе. Доброкачественность препарата обнаруживается его внѣшними свойствами (онъ долженъ быть бѣлаго цвѣта и сухъ). Растворъ долженъ быть прозраченъ, безцвѣтенъ и имѣть нейтральную реакцію. Отъ прибавленія известковой или баритовой воды (фосфористо- и фосфорнокальціевыя соли, см. выше) къ раствору испытуемой соли не должно происходить мути.

Сохраненіе. Препаратъ сохраняется въ хорошо закупоренной банкѣ.

Примѣненіе. Фосфорноватистокальціевая соль была предложена Churchill'емъ какъ укрѣпляющее при припадкахъ слабости, преимущественно у чахоточныхъ, съ цѣлью доставленія организму фосфора въ болѣе значительномъ количествѣ, въ легко разлагаемой формѣ, по 0,3 — 0,5 g. въ водномъ растворѣ. Болѣе значительныя дозы дѣйствуютъ токсически и вызываютъ сонливость, головокруженіе, коллапсъ, шумъ въ ушахъ, боль въ груди и одышку. Соль не слѣдуетъ прописывать вмѣстѣ съ веществами, легко выдѣляющими кислородъ (бертоллетовою солью), которыя легко могутъ вызвать взрывъ, затѣмъ съ свободными кислотами, растительными соками.

112. Calcium phosphoricum.

Calcaria phosphorica. Phosphas Calcis. Фосфорнокальціевая соль. Двухосновная фосфорнокислая известь. Calciumphosphat. Phosphorsaure Kalkerde. Kalkphosphat. Phosphate de chaux. Sousphosphate de chaux. Phosphate calcaire. Phosphate of lime.

Rp.	Calcii carbonici praecipitati partes viginti ...	20
	Acidi hydrochlorati puri 25% partes quinquaginta	50
	Aquae destillatae partes quinquaginta.....	50
	Chlori soluti circiter partes quinquaginta.....	50
	Calcariae causticae hydratae partem unam...	1
	Acidi phosphorici 25% partem unam	1
	Natrii phosphorici partes sexaginta unam.....	61
	Aquae destillatae tepidae partes trecentas	300

Чистая углекальціевая соль обливается соляною кислотою, предварительно разбавленною водою и, когда выдѣленіе углекислаго газа прекратится, жидкость нѣсколько нагрѣвается и оставляется на сутки въ тепломъ мѣстѣ. Затѣмъ растворъ хлористаго кальція сливается, къ нему прибавляется хлорная вода въ избыткѣ (или же пропускается хлорный газъ), жидкость нагрѣвается до совершеннаго улетучиванія хлора, прибавляется водная окись кальція, помѣшивается, оставляется при 35—40° въ продолженіе $^1/_2$ часа и фильтруется. Послѣ этого растворъ хлористаго кальція подкисляется фосфорною кислотою и къ ней прибавляется профильтрованный растворъ 61 ч. фосфорнонатріевой соли въ 300 ч. теплой воды, при постоянномъ помѣшиваніи до тѣхъ поръ, пока осадокъ не сдѣлается кристалличнымъ. Наконецъ, осадокъ собирается на влажной холщевой цѣдилкѣ, тщательно промывается водою до тѣхъ поръ, пока проба протекающей жидкости, при подкисленіи азотною кислотою, отъ прибавленія раствора серебра, не будетъ болѣе образовывать слабой мутности. Когда вся вода стечетъ, осадокъ въ цѣдилкѣ сильно выжимается, потомъ высушивается въ умѣренной теплотѣ и растирается въ порошокъ. Получается около 30 ч. фосфорнокальціевой соли.

Исторія. Фосфорнокальціевая соль въ различной формѣ уже давно служила какъ лѣкарство, прежде чѣмъ были знакомы съ ея настоящимъ химическимъ составомъ.

Бѣлая жженая слоновая кость (Ebur philosophice ustum), человѣческій черепъ (Cranium humanum), преимущественно отъ людей, умершихъ насильственною смертью, жженый оленій рогъ (Cornu Cervi ustum), бѣлые экскременты собаки (Album Graecum), зубы и кости различныхъ другихъ животныхъ, слѣдовательно, вещества, содержащія фосфорнокальціевую соль, представляли значительную часть лѣчебныхъ средствъ еще сто лѣтъ тому назадъ. Около 1850 г. Beneke рекомендовалъ чистую фосфорнокальціевую соль какъ средство для образованія костей.

Мѣстонахожденіе въ природѣ. Фосфорнокальціевая соль повсюду распространена въ органической и неорганической природѣ и образуетъ въ видѣ минерала обширнѣйшія залежи. До 0,5% она образуетъ составную часть почвы и попадаетъ изъ послѣдней въ растенія, преимущество въ злаки.

Наиболѣе важные минералы, содержащіе фосфорную кислоту, см. стр. 148.

Приготовленіе. Пропись фармакопеи настолько обстоятельна, что остается только прибавить нѣсколько пояснительныхъ замѣчаній.

При употребленіи чистой углекальціевой соли, какъ это предписывается фармакопеею, очищеніе хлорною водою, сдѣлается излишнимъ, такъ какъ въ ней не должно находиться солей желѣза. Процессъ очищенія хлорной водою является необходимымъ при употребленіи бѣлаго мрамора какъ исходнаго матеріала.

Раствореніе мрамора въ смѣси соляной кислоты съ водою производится, лучше всего, въ колбѣ или, за неимѣніемъ таковой, въ стеклянной банкѣ или даже фарфоровой чашкѣ. Послѣ прекращенія дѣйствія кислоты жидкость сливается и къ ней прибавляется столько хлорной воды или хлорнаго газа, пока не будетъ ощущаться ѣдкій запахъ хлора. Черезъ нѣкоторое время нагрѣваютъ для удаленія хлора.— Прибавленіемъ хлора присутствующія соли закиси желѣза превращаются въ соли окиси. Къ этому раствору прибавляютъ теперь известковое молоко въ избыткѣ и нагрѣваютъ въ продолженіе $^1/_2$ часа до 35—40°. Посредствомъ известковаго молока присутствующее хлорное желѣзо выдѣляется въ видѣ окиси желѣза.

Отфильтрованный съ осадка прозрачный растворъ свободенъ отъ желѣза, но содержитъ основной хлористый кальцій, вслѣдствіе чего растворъ имѣетъ щелочную реакцію и, поглощая углекислоту воздуха, мутнѣетъ. Для уничтоженія основнаго хлористаго кальція прибавляется фосфорная кислота. — Послѣдняя придаетъ раствору слабо кислую реакцію, облегчающую выдѣленіе препарата при послѣдующемъ теперь осажденіи фосфорнонатріевою солью. Осажденіе производится при не очень высокой температурѣ (около 20°), при постоянномъ помѣшиваніи жидкости, пока первоначально мелкій осадокъ не сдѣлается кристаллическимъ. Осадокъ затѣмъ собирается, промывается и просушивается при умѣренной температурѣ.

Химическіе процессы, при этомъ совершающіеся, выражаются въ слѣдующихъ формулахъ:

1) $Ca\,CO_3 + 2\,HCl = H_2O + CO_2 + Ca\,Cl_2$.

2) $Ca\,\boxed{Cl_2} + \boxed{Na_2}\,HPO_4 = 2\,Na\,Cl + Ca\,HPO_4$

хлористый кальцій — фосфорнонатріевая соль — фосфорнокальціевая соль.

3) $2\,Fe\,Cl_2 + Cl_2 = Fe_2\,Cl_6$

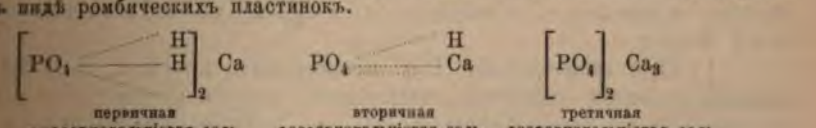
4) $Fe_2\,Cl_6 + 3\,Ca\,(OH)_2 = 3\,Ca\,Cl_2 + Fe_2\,(OH)_6$.

Требуемая фармакопеею фосфорнокальціевая соль представляетъ вторичную фосфорнокальціевую или ортофосфодикальціевую соль $Ca\,HPO_4 + 2\,H_2O$. Смотря по тому, при какихъ условіяхъ производится осажденіе хлористаго кальція фосфорнонатріевою солью, получаются фосфорнокальціевыя соли различнаго состава, именно:

Третичная фосфорнокальціевая соль $Ca_3\,(PO_4)_2$ получается осажденіемъ фосфорнонатріевой солью раствора хлористаго кальція, содержащаго амміакъ. Въ водѣ не растворяется, легко растворяется въ кислотахъ, даже въ водѣ, содержащей углекислоту.

Вторичная фосфорнокальціевая соль $Ca\,HPO_4 + 2\,H_2O$ получается осажденіемъ нейтральныхъ растворовъ хлористаго кальція посредствомъ фосфорнонатріевой соли. Въ водѣ трудно растворяется. Представляетъ собою препаратъ фармакопеи.

Первичная фосфорнокальціевая соль $Ca\,(H_2\,PO_4)_2 + H_2O$ кристаллизуется изъ растворовъ двухъ предыдущихъ солей въ разведенной фосфорной кислотѣ въ видѣ ромбическихъ пластинокъ.



первичная фосфорнокальціевая соль — вторичная фосфорнокальціевая соль — третичная фосфорнокальціевая соль.

Свойства. Оффицинальная фосфорнокальціевая соль представляетъ кристаллическій, бѣлый, нѣжный порошокъ, безъ запаха и вкуса, почти не растворимый въ водѣ, трудно — въ холодной уксусной кислотѣ, легко — въ соляной и азотной кислотахъ, не производя шипѣнія. Въ водѣ, содержащей углекислоту, а также въ растворахъ хлористаго натрія и амміачныхъ солей фосфорноизвестковая соль немного растворяется. Она содержитъ различныя количества кристаллизаціонной воды, смотря по температурѣ, при которой было произведено осажденіе и по времени, въ продолженіе котораго осадокъ оставался въ жидкости. Химическій составъ приготовленнаго по фармакопеѣ препарата соотвѣтствуетъ формулѣ $CaHPO_4 + 2H_2O$. Частичный вѣсъ = 172. Въ препаратѣ находится 73,8% фосфорнокальціевой соли и 26,2% воды.

Приготовленный при помощи азотной кислоты водный растворъ фосфорнокальціевой соли (1 : 20) остается прозрачнымъ послѣ прибавленія щавелевоамміачной соли; но, при прибавленіи къ смѣси уксуснонатріевой соли, такъ, что на мѣсто свободной азотной кислоты является свободная уксусная, происходитъ выдѣленіе бѣлаго осадка, состоящаго изъ щавелевокальціевой соли CaC_2O_4. — Если азотнокислый растворъ точно нейтрализуютъ амміакомъ, то въ нейтральномъ растворѣ получается по прибавленію азотносеребряной соли желтый осадокъ фосфорносеребряной соли. Такъ какъ послѣдняя легко растворяется какъ въ амміакѣ такъ и въ азотной кислотѣ, то реакція должна быть произведена безусловно въ нейтральной жидкости. Въ нейтрализованномъ амміакомъ растворѣ находится фосфорнокальціево-амміачная соль $CaNH_4PO_4$.

Желтый осадокъ состоитъ изъ нейтральной фосфорносеребряной соли Ag_3PO_4.

$$CaNH_4PO_4 + 3AgNO_3 = Ca(NO_3)_2 + NH_4NO_3 + Ag_3PO_4$$

При намачиваніи сухой фосфорнокальціевой соли растворомъ азотносеребряной соли первая также принимаетъ желтый цвѣтъ; при этомъ образуется желтая вторичная фосфорносеребряная соль Ag_2HPO_4:

$$CaHPO_4 + 2AgNO_3 = Ca(NO_3)_2 + Ag_2HPO_4.$$

Послѣ предварительнаго накаливанія соли (при чемъ она теряетъ 25% кристаллизаціонной воды), она болѣе не окрашивается въ желтый цвѣтъ съ серебромъ, такъ какъ она при этомъ превратилась въ пирофосфорнокальціевую соль,

$$2CaHPO_4 = H_2O + Ca_2P_2O_7$$

которая съ растворомъ азотносеребряной соли даетъ бѣлую пирофосфорносеребряную соль $Ag_4P_2O_7$.

Испытаніе. Кромѣ приведенныхъ выше двухъ реакцій для опредѣленія тождества, фармакопея предписываетъ произвести изслѣдованіе на присутствіе сѣрнокислыхъ, хлористыхъ солей, металловъ, мышьяка и вѣрнаго содержанія кристаллизаціонной воды.

1) При взбалтываніи 1 g. испытуемаго препарата съ 20 g. воды, профильтрованіи жидкости, подкисленіи уксусною кислотою и смѣшеніи съ растворомъ азотнобаріевой соли, не должно происходить перемѣны.

Муть имѣла бы причиною присутствіе сѣрной кислоты (гипса) изъ фосфорнонатріевой соли, служившей для осажденія препарата. Подкисленіе уксусною кислотою имѣетъ цѣлью препятствовать выдѣленію фосфорнобаріевой соли.

2) Приготовляютъ растворъ изъ 1 g. фосфорнокальціевой соли, 6 ccm. азотной кислоты и 13 ccm. воды. — Въ одной части этого раствора, отъ прибавленія раствора азотносеребряной соли, допускается появленіе лишь слабой мути. Значительная бѣлая муть имѣла бы причиною присутствіе недозволительнаго количества хлористыхъ солей.—Азотная кислота должна быть въ избыткѣ, чтобы препятствовать выдѣленію желтой фосфорносеребряной соли.

Къ другой части этого раствора прибавляютъ избытокъ амміака и нѣсколько капель сѣроводородной воды, при чемъ долженъ образоваться бѣлый осадокъ, или: азотнокислый растворъ долженъ съ амміакомъ въ избыткѣ давать чистый бѣлый осадокъ третичной фосфорнокальціевой соли, которая не мѣняетъ своего бѣлаго цвѣта послѣ прибавленія сѣроводородной воды. Мѣдь, свинецъ и, преимущественно, желѣзо окрашивали бы осадокъ въ болѣе или менѣе значительной степени вслѣдствіе образованія соотвѣтствующихъ сѣрнистыхъ соединеній. Послѣднимъ способомъ нельзя было бы опредѣлить присутствіе цинка, но оно легко доказывается прибавленіемъ къ азотнокислому раствору сперва избытка амміака, а къ фильтрату сѣроводорода; образующійся при этомъ осадокъ состоялъ бы изъ сѣрнистаго цинка ZnS.

3) При взбалтываніи 1 g. фосфорнокальціевой соли съ 3 g. раствора хлористаго олова, не должно происходить бураго окрашиванія (отъ присутствія мышьяка, который могъ находиться въ фосфорнонатріевой соли. См. стр. 162).

4) При накаливаніи 1 g. фосфорнокальціевой соли въ платиновомъ или фарфоровомъ тиглѣ до яркокраснаго каленія, должно получиться въ остаткѣ отъ 0,74—0,75 g., потеря не должна превышать, слѣдовательно, 0,25 — 0,26 g. Испытаніе должно установить, что препаратъ имѣетъ составъ $CaHPO_4 + 2H_2O$. Послѣдній превращается, при осторожномъ и медленномъ нагрѣваніи, въ безводную пирофосфорнокальціевую соль $Ca_2P_2O_7$, теряя при этомъ, по теоріи, 26,16% воды,

$$\underset{344}{2[CaHPO_4 + 2H_2O]} = \underset{90}{5H_2O} + \underset{254}{Ca_2P_2O_7}$$

$$344 : 90 = 100 : x \qquad x = 26{,}16\%\ H_2O.$$

Эта цифра округлена для практики на 25—26%.

Примѣненіе. Въ физіологическомъ отношеніи фосфорнокальціевая соль требуется для построенія животнаго костнаго скелета и является необходимою при образованіи клѣтокъ. Хотя бо́льшая часть введеной внутрь фосфорнокислой соли потомъ выдѣляется съ испражненіями, но употребленіе ея оказалось полезнымъ при англійской болѣзни, костоѣдѣ, переломѣ костей, оксалуріи съ поносомъ, золотухѣ, нарывахъ, поносѣ дѣтей во время появленія зубовъ, въ чистомъ видѣ или вмѣстѣ съ желѣзомъ по 0,5 до 1,0 — 2,0 g. pro dosi.

Свойства. Оффицинальная фосфорнокальціевая соль представляетъ кристаллическій, бѣлый, нѣжный порошокъ, безъ запаха и вкуса, почти не растворимый въ водѣ, трудно — въ холодной уксусной кислотѣ, легко — въ соляной и азотной кислотахъ, не производя шипѣнія. Въ водѣ, содержащей углекислоту, а также въ растворахъ хлористаго натрія и амміачныхъ солей фосфорноизвестковая соль немного растворяется. Она содержитъ различныя количества кристаллизаціонной воды, смотря по температурѣ, при которой было произведено осажденіе и по времени, въ продолженіе котораго осадокъ оставался въ жидкости. Химическій составъ приготовленнаго по фармакопеѣ препарата соотвѣтствуетъ формулѣ $CaHPO_4 + 2H_2O$. Частичный вѣсъ = 172. Въ препаратѣ находится 73,8% фосфорнокальціевой соли и 26,2% воды.

Приготовленный при помощи азотной кислоты водный растворъ фосфорнокальціевой соли (1 : 20) остается прозрачнымъ послѣ прибавленія щавелевоамміачной соли; но, при прибавленіи къ смѣси уксуснонатріевой соли, такъ, что на мѣсто свободной азотной кислоты является свободная уксусная, происходитъ выдѣленіе бѣлаго осадка, состоящаго изъ щавелевокальціевой соли CaC_2O_4. — Если азотнокислый растворъ точно нейтрализуютъ амміакомъ, то въ нейтральномъ растворѣ получается по прибавленію азотносеребряной соли желтый осадокъ фосфорносеребряной соли. Такъ какъ послѣдняя легко растворяется какъ въ амміакѣ такъ и въ азотной кислотѣ, то реакція должна быть произведена безусловно въ нейтральной жидкости. В нейтрализованномъ амміакомъ растворѣ находится фосфорнокальціево-амміачная соль $CaNH_4PO_4$.

Желтый осадокъ состоитъ изъ нейтральной фосфорносеребряной соли Ag_3PO_4.

$$CaNH_4PO_4 + 3AgNO_3 = Ca(NO_3)_2 + NH_4NO_3 + Ag_3PO_4$$

При намачиваніи сухой фосфорнокальціевой соли растворомъ азотносеребряной соли первая также принимаетъ желтый цвѣтъ; при этомъ образуется желтая вторичная фосфорносеребряная соль Ag_2HPO_4:

$$CaHPO_4 + 2AgNO_3 = Ca(NO_3)_2 + Ag_2HPO_4.$$

Послѣ предварительнаго накаливанія соли (при чемъ она теряетъ 25% кристаллизаціонной воды), она болѣе не окрашивается въ желтый цвѣтъ съ серебромъ, такъ какъ она при этомъ превратилась въ пирофосфорнокальціевую соль,

$$2CaHPO_4 = H_2O + Ca_2P_2O_7$$

которая съ растворомъ азотносеребряной соли даетъ бѣлую пирофосфорносеребряную соль $Ag_4P_2O_7$.

Испытаніе. Кромѣ приведенныхъ выше двухъ реакцій для опредѣленія тождества, фармакопея предписываетъ произвести изслѣдованіе на присутствіе сѣрнокислыхъ, хлористыхъ солей, металловъ, мышьяка и вѣрнаго содержанія кристаллизаціонной воды.

1) При взбалтываніи 1 g. испытуемаго препарата съ 20 g. воды, профильтрованіи жидкости, подкисленіи уксусною кислотою и смѣшеніи съ растворомъ азотнобаріевой соли, не должно происходить перемѣны.

Отъ прибавленія къ водному раствору гипса щавелевоамміачной соли осаждается щавелевокальціевая соль, а отъ азотнобаріевой соли—сѣрнобаріевая.

При смѣшеніи 2 ч. жженаго гипса съ 1 ч. воды образуется жидкая кашица, которая минутъ черезъ 5 должна застывать въ твердую массу.—При накаливаніи гипса съ углемъ или съ органическими веществами, безъ доступа воздуха, образуется сѣрнистый кальцій, $CaSO_4 + 2C = CaS + 2CO_2$. — Жженый гипсъ содержитъ 93,79% сѣрнокальціевой соли и 6,21% воды, что соотвѣтствуетъ формулѣ $CaSO_4 + \frac{1}{2}H_2O$.

Сохраненіе. Хотя жженый гипсъ только медленно притягиваетъ воду изъ воздуха, но все таки слѣдуетъ его сохранять въ хорошо закупоренныхъ сосудахъ изъ стекла, глины или жести въ сухомъ мѣстѣ, лучше всего въ сушильномъ шкафу. Оказывается выгоднымъ гипсъ разсыпать въ $^1/_1$ фунтовыя жестяныя коробки и послѣднія заклеить бумагою.

Примѣненіе. Въ фармакопею жженый гипсъ помѣщенъ въ виду его частаго примѣненія въ хирургіи для перевязки переломовъ костей. Жженый гипсъ смѣшиваютъ съ половиннымъ количествомъ воды, при обыкновенной температурѣ, и полученную такимъ образомъ кашицу накладываютъ въ 1 сст. толстомъ слоѣ на бумажную или льняную матерію, въ которую затѣмъ завертываютъ больное мѣсто тѣла. Если желаютъ задерживать затвердѣваніе гипсовой кашицы, то къ водѣ прибавляютъ немного глицерина. Смѣсь изъ 100 ч. жженаго гипса, 50 ч. воды и 5 ч. глицерина затвердѣваетъ только черезъ часъ, за то затвердѣваніе ускоряется прибавленіемъ жидкаго стекла. Въ фармацевтической лабораторіи гипсомъ пользуются для замазыванія аппаратовъ. Въ смѣси съ мукою и сахаромъ, и надушенный анисовымъ масломъ, гипсъ употребляется какъ отрава для крысъ и мышей. Въ техникѣ его примѣненіе очень обширное.

---

114. Camphora.

Камфора. Kampher. Camphre. Camphor.

Исторія. Древніе греки и римляне очевидно не были знакомы съ камфорою. Aëtius изъ Амиды въ Мезопотаміи, врачъ въ Константинополѣ въ 6 столѣтіи по Р. Хр. описываетъ въ своихъ сочиненіяхъ вещество, которое можно принимать за камфору. Въ 11 и 12 столѣтіяхъ камфора была извѣстна въ Европѣ и во время Парацельза уже имѣла значительное распространеніе какъ лѣкарство. Происхожденіе ея было мало извѣстно, но привезенная впервые въ Европу камфора была, по всей вѣроятности, Борнео-камфора, мѣсто которой только въ послѣднее время занялъ теперь употребляемый товаръ. Въ Германіи о ней упоминаетъ святая Гильдегарда. Agricola въ первой половинѣ 16 столѣтія ее описываетъ (Caphura) какъ земляную смолу, получаемую возгонкою. Въ 18 столѣтіи голландцы захватили въ свои руки всю торговлю съ камфорою и снабжали Европу названнымъ товаромъ.

Добываніе и торговые сорта. Надземныя части камфорнаго дерева содержатъ значительное количество эѳирнаго масла, главную составную часть котораго представляетъ камфора, рядомъ съ терпенами и другими веществами, содержащими кислородъ. Cinnamomum Camphora Fr. Nees et Eberm. (Laurus Camphora L., Camphora officinarum C., G., Nees) сем. Lauraceae, отдѣлъ Persoideae-Cinnamomeae, представляетъ могучее, до 40 m. высокое дерево, съ мелкими цвѣтками, собранными метелками и попеременными, жесткими листьями съ блестящею поверхностью.

Камфорное дерево распространено по всей набережной восточной Азіи, начиная отъ Кохинхины до устья рѣки Jang-tse-Kiang'a; оно находится на островахъ

113. Calcium sulfuricum ustum.

Calcaria sulfurica usta. Sulfas calcicas ustus. Gypsum ustum. Жженая сѣрнокальціевая соль. Жженый гипсъ. Gebrannter Gyps. Gebranntes Calciumsulfat. Plâtre cuit. Sulfate de chaux calcinée. Gypse calciné. Burnt plaster. Burnt gypsum.

Мѣстонахожденіе въ природѣ. Сѣрнокальціевая соль или сѣрнокислая известь очень распространена въ природѣ въ безводномъ состояніи ($CaSO_4$) и содержащая 2 пая воды ($CaSO_4 + 2H_2O$). Водная соль получила названіе гипса, безводная же — ангидрита. Послѣдній различаютъ какъ ангидритовый шпатъ, муріацитъ, если онъ состоитъ изъ кубическихъ массъ, какъ волокнистый ангидритъ, если строеніе его волокнистое и—какъ зернистый ангидритъ, если онъ на изломѣ завозисто-зернистый. Вульпинитомъ называется ангидритъ, содержащій кварцъ. Водная сѣрнокальціевая соль, гипсъ, образуетъ моноклиноэдрическіе кристаллическіе столбики и таблички, иногда соединенные попарно. Онъ иногда безцвѣтенъ, другіе сорта окрашены въ различный цвѣтъ, уд. в. 2,2 — 2,4. Болѣе важные сорта слѣдующіе: гипсовый шпатъ, болѣе извѣстный подъ названіемъ слюды, селенита, листоватаго гипса, Glacies Mariae. Онъ легко раздѣляется на тонкіе листочки. Волокнистый гипсъ состоитъ изъ параллельныхъ волоконъ. Зернистый гипсъ или алабастръ образуетъ твердыя, зернисто-кристаллическія, просвѣчивающія массы.

Водный гипсъ отличается особымъ свойствомъ, пріобрѣтаемымъ имъ при нагрѣваніи. При этомъ онъ теряетъ (т. е. въ присутствіи воздуха) при 90—96° часть своей воды. Послѣ удаленія первыхъ 15%, вода перестаетъ выдѣляться, пока температура держится ниже 105°. Между 105 и 170° уходитъ остальная вода, при чемъ между 130 и 150° снова происходитъ небольшая остановка.

Лишенный бо́льшей части воды гипсъ получаетъ названіе „жженаго гипса“. Послѣдній отличается тѣмъ свойствомъ, что при смѣшиваніи съ подходящимъ количествомъ воды, слабо разогрѣваясь, даетъ тѣсто, застывающее въ теченіе нѣсколькихъ минутъ въ твердую массу, немного расширяясь (вслѣдствіе чего плотно наполняются литейныя формы). Затвердѣваніе основывается на томъ, что, при смѣшеніи жженаго гипса съ водою, образуется, кромѣ гидрата $CaSO_4 + 2H_2O$, еще насыщенный растворъ послѣдняго, который всасывается въ первоначально пористую гипсовую массу. Распредѣленіемъ этого раствора по большой поверхности обусловливается быстрое высыханіе, при чемъ выдѣляются кристаллы гипса, плотно соединяющіе отдѣльныя частицы массы. Если при обезвоженіи гипса нагрѣваніе превышало температуру 200°, то гипсъ очень медленно, или даже вовсе не затвердѣваетъ съ водою; подобный гипсъ называется „мертвымъ“.

Для **приготовленія** жженаго гипса можно употреблять водный гипсъ, встрѣчающійся въ природѣ; ангидритъ же не даетъ затвердѣвающаго тѣста при смѣшиваніи съ водою.

Небольшія количества гипса нагрѣваютъ, съ цѣлью обезвоженія, въ крупно истолченномъ видѣ въ плоскихъ желѣзныхъ котлахъ, постоянно помѣшивая, пока на помѣщенной надъ котломъ холодной стеклянной пластинкѣ еще сгущаются водяные пары. На заводахъ пользуются печами, похожими на известковыя печи. Во всякомъ случаѣ представляется главною задачею, произвести обезвоженіе при возможно низкой температурѣ, и скорѣе оставлять въ гипсѣ нѣсколько процентовъ воды, чѣмъ довести нагрѣваніе до совершеннаго удаленія послѣдней, т. е. получить мертвый гипсъ. Не совершенно обезвоженный гипсъ отличается также свойствомъ, образовывать съ водою скоро затвердѣвающую массу.

Свойства. Жженый гипсъ представляетъ собою мелкій, сыпучій бѣлый или бѣловатый порошокъ, уд. вѣса 2,7, медленно притягивающій влагу изъ воздуха; онъ трудно растворяется въ водѣ, требуя 368 ч. теплой и 451 ч. кипящей, образуя прозрачный растворъ нейтральной реакціи.

Отъ прибавленія къ водному раствору гипса щавелевоаммiачной соли осаждается щавелевокальціевая соль, а отъ азотнобаріевой соли—сѣрнобаріевая.

При смѣшеніи 2 ч. жженаго гипса съ 1 ч. воды образуется жидкая кашица, которая минутъ черезъ 5 должна застывать въ твердую массу.—При накаливаніи гипса съ углемъ или съ органическими веществами, безъ доступа воздуха, образуется сѣрнистый кальцій, $CaSO_4 + 2C = CaS + 2CO_2$. — Жженый гипсъ содержитъ 93,79% сѣрнокальціевой соли и 6,21% воды, что соотвѣтствуетъ формулѣ $CaSO_4 + \frac{1}{2}H_2O$.

Сохраненіе. Хотя жженый гипсъ только медленно притягиваетъ воду изъ воздуха, но все таки слѣдуетъ его сохранять въ хорошо закупоренныхъ сосудахъ изъ стекла, глины или жести въ сухомъ мѣстѣ, лучше всего въ сушильномъ шкафу. Оказывается выгоднымъ гипсъ разсыпать въ $^1/_1$ фунтовыя жестяныя коробки и послѣднія заклеить бумагою.

Примѣненіе. Въ фармакопею жженый гипсъ помѣщенъ въ виду его частаго примѣненія въ хирургіи для перевязки переломовъ костей. Жженый гипсъ смѣшиваютъ съ половиннымъ количествомъ воды, при обыкновенной температурѣ, и полученную такимъ образомъ кашицу накладываютъ въ 1 cem. толстомъ слоѣ на бумажную или льняную матерію, въ которую затѣмъ завертываютъ больное мѣсто тѣла. Если желаютъ задерживать затвердѣваніе гипсовой кашицы, то къ водѣ прибавляютъ немного глицерина. Смѣсь изъ 100 ч. жженаго гипса, 50 ч. воды и 5 ч. глицерина затвердѣваетъ только черезъ часъ, за то затвердѣваніе ускоряется прибавленіемъ жидкаго стекла. Въ фармацевтической лабораторіи гипсомъ пользуются для замазыванія аппаратовъ. Въ смѣси съ мукою и сахаромъ, и надушенный анисовымъ масломъ, гипсъ употребляется какъ отрава для крысъ и мышей. Въ техникѣ его примѣненіе очень обширное.

---

114. Camphora.

Камфора. Kampher. Camphre. Camphor.

Исторія. Древніе греки и римляне очевидно не были знакомы съ камфорою. Aëtius изъ Амиды въ Мезопотаміи, врачъ въ Константинополѣ въ 6 столѣтіи по Р. Хр. описываетъ въ своихъ сочиненіяхъ вещество, которое можно принимать за камфору. Въ 11 и 12 столѣтіяхъ камфора была извѣстна въ Европѣ и во время Парацельза уже имѣла значительное распространеніе какъ лѣкарство. Происхожденіе ея было мало извѣстно, но привезенная впервые въ Европу камфора была, по всей вѣроятности, Борнео-камфора, мѣсто которой только въ послѣднее время занялъ теперь употребляемый товаръ. Въ Германіи о ней упоминаетъ святая Гильдегарда. Agricola въ первой половинѣ 16 столѣтія ее описываетъ (Caphura) какъ земляную смолу, получаемую возгонкою. Въ 18 столѣтіи голландцы захватили въ свои руки всю торговлю съ камфорою и снабжали Европу названнымъ товаромъ.

Добываніе и торговые сорта. Надземныя части камфорнаго дерева содержатъ значительное количество эѳирнаго масла, главную составную часть котораго представляетъ камфора, рядомъ съ терпенами и другими веществами, содержащими кислородъ. Cinnamomum Camphora Fr. Nees et Eberm. (Laurus Camphora L., Camphora officinarum C., G., Nees) сем. Lauraceae, отдѣлъ Persoideae-Cinnamomeae, представляетъ могучее, до 40 m. высокое дерево, съ мелкими цвѣтками, собранными метелками и поперемѣнными, жесткими листьями съ блестящею поверхностью.

Камфорное дерево распространено по всей набережной восточной Азіи, начиная отъ Кохинхины до устья рѣки Jang-tse-Kiang'a; оно находится на островахъ

окислителями. Такимъ же образомъ можно получить изъ правой камфоры правый борнеолъ, изъ лѣвой камфоры лѣвый борнеолъ и наоборотъ:

$$\underset{\text{камфора}}{C_{10}H_{16}O} + \underset{\text{водородъ}}{2H} = \underset{\text{борнеолъ}}{C_{10}H_{18}O}$$

$$\underset{\text{борнеолъ}}{C_{10}H_{18}O} + \underset{\text{кислородъ}}{O} = \underset{\text{камфора}}{C_{10}H_{16}O} + \underset{\text{вода.}}{H_2O}$$

Окисленіемъ получаютъ камфору также изъ камфена:

$$\underset{\text{камфенъ}}{C_{10}H_{16}} + \underset{\text{кислородъ}}{O} = \underset{\text{камфора.}}{C_{10}H_{16}O}$$

Воду-отнимающія средства, какъ хлористый цинкъ и ангидридъ фосфорной кислоты, образуютъ цимолъ, отщепляя частицу воды:

$$\underset{\text{камфора}}{C_{10}H_{16}O} = \underset{\text{вода}}{H_2O} + \underset{\text{цимолъ.}}{C_{10}H_{14}}$$

При нагрѣваніи съ іодомъ получается карвакролъ $C_{10}H_{13}OH$.

$$\underset{\text{камфора}}{C_{10}H_{16}O} + \underset{\text{іодъ}}{2J} = \underset{\text{карвакролъ}}{C_{10}H_{14}O} + \underset{\text{іодистый водородъ.}}{2HJ}$$

Окисленіемъ камфоры получаются различныя кислоты, изъ которыхъ наиболѣе важную представляетъ камфорная кислота $C_{10}H_{16}O_4$, нашедшая себѣ также и медицинское примѣненіе. Для приготовленія нагрѣваютъ, по Вредену (Annal. d. Chem. 163, 323), 150 g. камфоры съ 2 литрами азотной кислоты уд. в. 1,27 въ стеклянной колбѣ съ припаянною холодильною трубою въ водяной банѣ до тѣхъ поръ, пока пары въ трубѣ не будутъ имѣть слабо-желтый цвѣтъ, для чего требуется около 50 часовъ времени. Растворъ выпариваютъ, къ остатку прибавляютъ растворъ углекаліевой соли въ избыткѣ, отфильтровываютъ отъ неокисленной камфоры, осаждаютъ камфорную кислоту азотною кислотою и очищаютъ перекристаллизовываніемъ изъ горячей воды.

Камфорная кислота образуетъ безцвѣтныя пластинки, плавящіяся при 178°, легко растворимыя въ спиртѣ и горячей водѣ, трудно — въ холодной водѣ.

Бромъ легко присоединяется къ камфорѣ, образуя дибромистую камфору $C_{10}H_{16}O \cdot Br_2$. При нагрѣваніи въ водяной банѣ это соединеніе легко распадается на монобромистую камфору и бромистый водородъ:

$$\underset{\text{дибромистая камфора}}{C_{10}H_{16}O \cdot Br_2} = \underset{\text{монобромистая камфора}}{C_{10}H_{15}OBr} + \underset{\text{бромистый водородъ.}}{HBr}$$

Camphora monobromata употребляется какъ лѣкарство. Для приготовленія помѣщаютъ въ объемистую колбу 30 ч. камфоры въ порошкѣ и прибавляютъ мало-по-малу 32 ч. чистаго брома. Когда масса сдѣлалась жидкою, ее нагрѣваютъ въ водяной банѣ до тѣхъ поръ, пока не прекратится выдѣленіе бромистаго водорода. Затѣмъ прибавляютъ въ колбу тройное количество воды, крѣпко взбалтываютъ, собираютъ послѣ охлажденія бѣлую монобромистую камфору, просушиваютъ и перекристаллизовываютъ изъ горячаго спирта или горячаго лигроина.

Монобромистая камфора образуетъ безцвѣтные, игольчатые кристаллы, плавящіеся при 75°. Она растворяется въ тѣхъ же жидкостяхъ, какъ обыкновенная камфора, только значительно труднѣе въ холодномъ спиртѣ.

Выше упомянутый борнеолъ (Борнео-камфора) $C_{10}H_{18}O$ также встрѣчается въ природѣ въ готовомъ видѣ. Въ полостяхъ и трещинахъ древесины и подъ корою Dryobalanops Camphora Colebr., сем. Dipterocarpeae, онъ находится въ видѣ кристаллической массы и опредѣляется какъ Борнео-камфора, Баросъ-камфора, Суматра-камфора или малайская камфора.

Блумеа — или Нгай-камфора отъ Blumea balsamifera D. C. сем. Compositae, изъ Австраліи, также представляетъ борнеолъ.

Затѣмъ борнеолъ еще находится какъ сложный эѳиръ уксусной кислоты въ эѳирныхъ маслахъ Satureja Thymbra и Thymus capitatus и рядомъ съ упомянутыми соединеніями, какъ изовалеріановый эѳиръ въ японскомъ и европейскомъ валеріановомъ маслахъ. Также въ тиміанномъ маслѣ борнеолъ встрѣчается, хотя и въ самомъ незначительномъ количествѣ, въ видѣ эѳира жирной кислоты.

Борнеолъ образуетъ шестигранные листочки или таблички съ пряным запахомъ, напоминающимъ камфору и глистникъ (Tanacetum). Онъ тяжелѣе воды, плавится при 206 — 207°, кипитъ при 212° и отклоняетъ плоскость поляризаціи, смотря по происхожденію, или вправо или влѣво.

Испытаніе. При характерныхъ свойствахъ камфоры, постороннія примѣси, незамѣчаемыя на первый взглядъ, едва возможны.

Порошокъ камфоры, Camphora trita получается въ мельчайшемъ видѣ посредствомъ растиранія въ фарфоровой ступкѣ кусковъ ея, смоченныхъ 90%-спиртомъ; затѣмъ порошокъ раскладывается для улетучиванія спирта. Порошокъ камфоры не просѣивается сквозь сито и приготовляется на непродолжительное время.

Борнео-камфора легко растирается въ порошокъ безъ помощи спирта.

Сохраняется камфора въ стекляныхъ или фарфоровыхъ банкахъ, съ широкими отверстіями, которыя плотно закупориваются. Запасы сохраняются въ жестяныхъ коробкахъ или ящикахъ, выложенныхъ жестью. Мѣсто для сохраненія требуется прохладное.

Примѣненіе. Въ небольшихъ дозахъ камфора дѣйствуетъ какъ успокаивающее, въ болѣе значительныхъ дозахъ она возбуждаетъ нервную систему, причемъ послѣднее дѣйствіе простирается преимущественно на нервы дыхательныхъ, двигательныхъ и половыхъ органовъ. Она дается по 0,03 до 0,06 до 0,1 g. при болѣзняхъ кишечнаго канала, сердца, дыхательныхъ органовъ, при нервныхъ болѣзняхъ, нимфоманіи, кожныхъ болѣзняхъ, при отравленіи опіемъ. Затѣмъ для подкожныхъ впрыскиваній, въ растворѣ въ эѳирѣ или жирныхъ маслахъ, при колляпсѣ. Камфору нельзя, однакожъ, считать индифферентнымъ средствомъ, т. к. было уже нѣсколько случаевъ отравленія.

Наружно она употребляется, какъ противогнилостное, противъ слюнетеченія, ревматизма, при нервныхъ боляхъ и проч. Хорошимъ средствомъ отъ зубной боли служитъ насыщенный растворъ камфоры въ смѣси спирта съ эѳиромъ или въ хлороформѣ. Часто кладутъ камфору, завернутую въ вату, въ ухо для утоленія зубной боли. Чтобы вызывать блѣдный цвѣтъ лица, молодыя женщины иногда носятъ камфору на груди.

Отпускъ. Смѣси камфоры съ другими веществами легче всего производятся со свѣже растертою камфорою. Смѣшиваніе сухихъ порошковъ съ камфорою производится осторожно, не нажимая пестикомъ. При сильномъ нажиманіи порошокъ слипается въ комокъ. Отпускаются такія смѣси въ стекляныхъ банкахъ или капсуляхъ изъ восковой бумаги. Если камфора прописана въ водянистыхъ жидкостяхъ, то ее сперва смѣшиваютъ съ тройнымъ количествомъ Gummi arabicum, или, если въ микстуру входятъ еще сахаръ, трагантъ, яичный желтокъ и т. п.—съ послѣдними и разбавляютъ осторожно смѣсь водою, растирая въ ступкѣ. Назначенная въ масляныхъ и бальзамныхъ эмульсіяхъ, камфора сперва растворяется въ маслѣ или бальзамѣ при осторожномъ нагрѣваніи, послѣ чего только они употребляются для эмульсіи. Отличнымъ обволакивающимъ для камфоры въ водныхъ жидкостяхъ служитъ углекислая или жженая магнезія. Смѣси большаго количества сухихъ или твердыхъ смолъ съ камфорою дѣлаются мягкими. Въ смѣсяхъ съ нѣкоторыми смолами, особенно съ вонючею смолою (Asa foetida), камфора постепенно теряетъ свой запахъ. Для мазей она употребляется въ видѣ порошка и растирается съ жирнымъ масломъ. Въ такомъ же видѣ она прибавляется къ расплавленному, но не очень горячему пластырю. 8 ч. жирнаго масла растворяютъ 3 ч. камфоры.

Техническое примѣненіе камфора находитъ при фабрикаціи целлулоида (состоящаго изъ гремучей ваты и камфоры), для приготовленія нѣкоторыхъ сортовъ бездымнаго пороха, противъ моли и проч.

окислителями. Такимъ же образомъ можно получить изъ правой камфоры правый борнеолъ, изъ лѣвой камфоры лѣвый борнеолъ и наоборотъ:

$$\underset{\text{камфора}}{C_{10}H_{16}O} + \underset{\text{водородъ}}{2H} = \underset{\text{борнеолъ}}{C_{10}H_{18}O}$$

$$\underset{\text{борнеолъ}}{C_{10}H_{18}O} + \underset{\text{кислородъ}}{O} = \underset{\text{камфора}}{C_{10}H_{16}O} + \underset{\text{вода.}}{H_2O}$$

Окисленіемъ получаютъ камфору также изъ камфена:

$$\underset{\text{камфенъ}}{C_{10}H_{16}} + \underset{\text{кислородъ}}{O} = \underset{\text{камфора.}}{C_{10}H_{16}O}$$

Воду-отнимающія средства, какъ хлористый цинкъ и ангидридъ фосфорной кислоты, образуютъ цимолъ, отщепляя частицу воды:

$$\underset{\text{камфора}}{C_{10}H_{16}O} = \underset{\text{вода}}{H_2O} + \underset{\text{цимолъ.}}{C_{10}H_{14}}$$

При нагрѣваніи съ іодомъ получается карвакролъ $C_{10}H_{13}OH$.

$$\underset{\text{камфора}}{C_{10}H_{16}O} + \underset{\text{іодъ}}{2J} = \underset{\text{карвакролъ}}{C_{10}H_{14}O} + \underset{\text{іодистый водородъ.}}{2HJ}$$

Окисленіемъ камфоры получаются различныя кислоты, изъ которыхъ наиболѣе важную представляетъ камфорная кислота $C_{10}H_{16}O_4$, нашедшая себѣ также и медицинское примѣненіе. Для приготовленія нагрѣваютъ, по Вредену (Annal. d. Chem. 163, 323), 150 g. камфоры съ 2 литрами азотной кислоты уд. в. 1,27 въ стеклянной колбѣ съ припаянною холодильною трубою въ водяной банѣ до тѣхъ поръ, пока пары въ трубѣ не будутъ имѣть слабо-желтый цвѣтъ, для чего требуется около 50 часовъ времени. Растворъ выпариваютъ, къ остатку прибавляютъ растворъ углекаліевой соли въ избыткѣ, отфильтровываютъ отъ неокисленной камфоры, осаждаютъ камфорную кислоту азотною кислотою и очищаютъ перекристаллизовываніемъ изъ горячей воды.

Камфорная кислота образуетъ безцвѣтныя пластинки, плавящіяся при 178°, легко растворимыя въ спиртѣ и горячей водѣ, трудно — въ холодной водѣ.

Бромъ легко присоединяется къ камфорѣ, образуя дибромистую камфору $C_{10}H_{16}O.Br_2$. При нагрѣваніи въ водяной банѣ это соединеніе легко распадается на монобромистую камфору и бромистый водородъ:

$$\underset{\text{дибромистая камфора}}{C_{10}H_{16}O.Br_2} = \underset{\text{монобромистая камфора}}{C_{10}H_{15}OBr} + \underset{\text{бромистый водородъ.}}{HBr}$$

Camphora monobromata употребляется какъ лѣкарство. Для приготовленія помѣщаютъ въ объемистую колбу 30 ч. камфоры въ порошкѣ и прибавляютъ мало-по-малу 32 ч. чистаго брома. Когда масса сдѣлалась жидкою, ее нагрѣваютъ въ водяной банѣ до тѣхъ поръ, пока не прекратится выдѣленіе бромистаго водорода. Затѣмъ прибавляютъ въ колбу тройное количество воды, крѣпко взбалтываютъ, собираютъ послѣ охлажденія бѣлую монобромистую камфору, просушиваютъ и перекристаллизовываютъ изъ горячаго спирта или горячаго лигроина.

Монобромистая камфора образуетъ безцвѣтные, игольчатые кристаллы, плавящіеся при 75°. Она растворяется въ тѣхъ же жидкостяхъ, какъ обыкновенная камфора, только значительно труднѣе въ холодномъ спиртѣ.

Выше упомянутый борнеолъ (Борнео-камфора) $C_{10}H_{18}O$ также встрѣчается въ природѣ въ готовомъ видѣ. Въ полостяхъ и трещинахъ древесины и подъ корою Dryobalanops Camphora Colebr., сем. Dipterocarpeae, онъ находится въ видѣ кристаллической массы и опредѣляется какъ Борнео-камфора, Барось-камфора, Суматра-камфора или малайская камфора.

Блумеа — или Нгай-камфора отъ Blumea balsamifera D. C. сем. Compositae, изъ Австраліи, также представляетъ борнеолъ.

Затѣмъ борнеолъ еще находится какъ сложный эѳиръ уксусной кислоты въ эѳирныхъ маслахъ Satureja Thymbra и Thymus capitatus и рядомъ съ упомянутыми соединеніями, какъ изовалеріановый эѳиръ въ японскомъ и европейскомъ валеріановомъ маслахъ. Также въ тиміанномъ маслѣ борнеолъ встрѣчается, хотя и въ самомъ незначительномъ количествѣ, въ видѣ эѳира жирной кислоты.

Мѣстонахожденіе и сборъ. Шпанскія мухи встрѣчаются по всей южной и средней Европѣ, въ концѣ мая, въ іюнѣ и первой половинѣ іюля мѣсяцевъ на растеніяхъ, принадлежащихъ къ сем. Oleaceae (Fraxinus, Syringa, Ligustrum), Caprifoliaceae (Sambucus, Lonicera), рѣже на Acer, Populus, Salix. Очень часто онѣ появляются въ Австріи, Венгріи, Румыніи и въ южной и средней Россіи, иногда въ такомъ количествѣ, что присутствіе ихъ замѣчается издали свойственнымъ имъ проницательнымъ запахомъ. Сборъ производится лучше всего рано утромъ, трясеніемъ или околачиваніемъ палками деревьевъ и кустарниковъ, на которыхъ насѣкомыя находятся въ окоченѣломъ отъ ночнаго холода состояніи и собираніемъ на разостланыхъ подъ деревомъ простыняхъ. Для умерщвленія, насѣкомыхъ помѣщаютъ въ широкогорлыя стеклянныя банки, обливаютъ эѳиромъ, приблизительно 5 g. на 1 литръ объема насѣкомыхъ, закрываютъ плотно сосудъ и оставляютъ въ тепломъ мѣстѣ на 36 часовъ. Такимъ образомъ сохраняется за насѣкомыми ихъ свѣжій, красивый видъ. Умерщвленныя насѣкомыя растилаются тонкимъ слоемъ въ бумажныхъ мѣшкахъ и просушиваются въ тепломъ мѣстѣ, въ которомъ температура не превышаетъ 30°, надъ ѣдкою известью или на солнцѣ. 10 ч. свѣжихъ мухъ даютъ 3,9 до 4,3 ч. сухихъ.

Составныя части. Просушенныя на воздухѣ, цѣльныя шпанскія мухи содержатъ влаги 7,5 до 8,5%, порошкованныя — до 8%. Количество золы чистыхъ шпанскихъ мухъ не превышаетъ 6%, требованіе фармакопеи, допускающей 8%, по этому, слѣдовательно, довольно умѣренное. При извлеченіи 90%-спиртомъ происходитъ около 15% убыли (включительно влаги). Спиртное извлеченіе, выпаренное до-суха, даетъ отъ 9 до 10% остатка. Шпанскія мухи содержатъ желтаго цвѣта жиръ (12%), жидкое масло, смолистое вещество, желтое, растворимое въ сѣроуглеродѣ и красное, въ немъ нерастворимое вещество, уксусную и мочевую кислоты и, какъ дѣйствующее начало, 0,3 до 0,5% кантаридина, отчасти въ связи съ щелочами. (Baudin получилъ изъ хорошихъ мухъ 1,06% кантаридина, изъ нихъ 0,72% въ свободномъ видѣ и 0,32% въ соединеніи съ щелочами, при извлеченіи уже обработанныхъ мухъ 0,46%, изъ которыхъ 0,42% свободнаго и 0,04% связаннаго. Dieterich нашелъ только 0,3% свободнаго кантаридина). По Beauregard'y кантаридинъ находится въ половыхъ органахъ и яичкахъ.

Кантаридинъ $C_5H_6O_2$ или $C_{10}H_{12}O_4$ получается по E. Dieterich'y слѣдующимъ образомъ: 1000 g. крупно-истолченныхъ шпанскихъ мухъ дигерируютъ съ 50 g. ѣдкаго кали и 6000 g. воды въ продолженіе 5 часовъ, затѣмъ кипятятъ 15 минутъ, процѣживаютъ послѣ охлажденія и выжимаютъ. Остатокъ обрабатываютъ вторично подобнымъ же образомъ послѣ прибавленія 20 g. ѣдкаго кали. Фильтрованныя жидкости распредѣляются на 3 діализаторахъ, имѣющихъ по 60 cm. въ поперечникѣ и подвергаются діализу въ теченіе 5—6 дней, замѣняя по временамъ испарившуюся воду. Діализованная, бурая жидкость нейтрализуется затѣмъ сѣрною кислотою, выпаривается съ небольшимъ количествомъ древеснаго угля до суха, сухой остатокъ растирается съ углебаріевою солью, для связыванія свободной сѣрной кислоты и извлекается нѣсколько разъ кипящимъ уксуснымъ эѳиромъ. Наконецъ отгоняется уксусный эѳиръ, остатокъ промывается небольшимъ количествомъ холоднаго спирта и перекристаллизовывается изъ уксуснаго эѳира. Получаются около 2,8 g.

Кантаридинъ безъ запаха и безъ цвѣта, нейтральной реакціи и кристаллизуется въ столбикахъ или табличкахъ ромбической системы. Онъ плавится при 210° и возгоняется при болѣе высокой температурѣ. По Dieterich'y кантаридинъ растворяется въ 30,000 ч. холодной и 15,000 ч. горячей воды, немного легче — въ водѣ, подкисленной сѣрной кислотою или въ насыщенной эѳирнымъ масломъ. Легко растворяется въ крѣпкой уксусной кислотѣ, спиртѣ, эѳирѣ, уксусномъ эѳирѣ, хлороформѣ,

скипидарѣ, очень легко—въ жирныхъ маслахъ, жирахъ, воскѣ и смолахъ. Онъ обладаетъ свойствомъ слабой кислоты, образующей со щелочами солеобразныя, но очень непрочныя соединенія.

Испытаніе. Испытаніе простирается на опредѣленіе количества золы, о чемъ уже было сказано, и хорошаго, внѣшняго вида насѣкомыхъ. Шпанскія мухи должны быть хорошо высушены и легко растираться между пальцами, имѣть сильный, свойственный имъ запахъ, быть цѣльными, неизъѣденными другими насѣкомыми. Таковыми могутъ быть различныя клещи, личинки извѣстнаго рода моли (Tinea flavifrontella) и нѣкоторые жуки (Anthrenus museorum, Hoplia farinosa и др.). Они совершенно разрушаютъ мягкія части шпанскихъ мухъ и оставляютъ бурую, порошкообразную массу, разумѣется, уже болѣе не дѣйствительную. Затѣмъ, къ шпанскимъ мухамъ не должны быть примѣшаны другія насѣкомыя, что, впрочемъ, можетъ встрѣчаться лишь изрѣдка и легко замѣчается при внимательной провѣркѣ запаса мухъ. Какъ таковыя приводятъ между прочимъ: Cetonia aurata L. зеленаго цвѣта, съ формою извѣстнаго навознаго жука (Geotrupes); Aromia moschata, послѣдній съ длинными усиками и золотисто-бураго цвѣта.

Въ дальнѣйшемъ обращается вниманіе на то, не были-ли шпанскія мухи извлечены предварительно спиртомъ, бензоломъ, эѳиромъ, иногда съ примѣсью сѣрной кислоты, что было замѣчено неоднократно. Если такое извлеченіе производилось съ помощью сѣрной кислоты, то въ золѣ мухъ находится значительное количество сѣрнокислыхъ солей. Для провѣрки сравниваютъ настой, приготовленный изъ подозрительнаго товара, съ таковымъ изъ хорошихъ мухъ. По 5 g. хорошихъ и сомнительныхъ мухъ извлекаютъ эѳиромъ. Полученная изъ первыхъ жидкость имѣетъ желтый цвѣтъ съ зеленоватымъ отливомъ и оставляетъ 10% густоватаго, зеленовато-желтаго экстракта, содержащаго кристаллы кантаридина и вызывающаго на кожѣ пузыри, экстрактъ, полученный изъ извлеченныхъ мухъ, почти безцвѣтенъ и оставляетъ немного (до 2%) бураго, почти недѣйствующаго экстракта. Рѣшающее значеніе, разумѣется, имѣетъ только опредѣленіе содержанія кантаридина: по Baudin'y настаиваютъ, 25 g. мелкаго порошка шпанскихъ мухъ съ 100 g. хлороформа и 2 g. соляной кислоты въ продолженіе одной ночи, взбалтываютъ почаще на слѣдующій день въ теченіе 2—3 часовъ и фильтруютъ въ закрытой воронкѣ. 62 ccm. фильтрата (=15 g. шпанскихъ мухъ) выпариваютъ, остатокъ обрабатываютъ 5 ccm. сѣроуглерода, помѣщаютъ все на тарированный фильтръ, промываютъ 10 ccm. сѣроуглерода, фильтръ высушиваютъ при 60° и взвѣшиваютъ. За растворенный и отнятый сѣроуглеродомъ кантаридинъ присчитываютъ 0,01 g. къ полученному количеству. Опредѣленіе свободнаго, не связаннаго съ щелочами, кантаридина производится тѣмъ же способомъ, только безъ соляной кислоты. Опредѣленіе содержанія кантаридина необходимо для оцѣнки доброкачественности товара. Фармакопея указываетъ на содержаніе 0,5% послѣдняго.

Судебнохимическое опредѣленіе. Такъ какъ случаи отравленія шпанскими мухами нерѣдко встрѣчаются, то будетъ умѣстно здѣсь указать вкратцѣ на способы опредѣленія ихъ въ подобномъ случаѣ. Главное значеніе при этомъ, разумѣется, основывается на опредѣленіи кантаридина. Какъ реактивъ для распознаванія Eboli приводитъ, что кантаридинъ даетъ съ сѣрною кислотою послѣ прибавленія хромокаліевой соли роскошное зеленое окрашиваніе, которое черезъ нѣсколько часовъ мутнѣетъ. Особо важною оказывается физіологическая реакція, при чемъ полученное

вещество изслѣдуютъ на его способность, вызвать на кожѣ пузыри. 0,0006 g., намазанные на бумагу, вызываютъ на краю нижней губы небольшой пузырекъ. Признакомъ отравленія шпанскими мухами въ сухомъ видѣ могутъ служить блестящія частицы надкрыльевъ, которыя остаются неповрежденными даже черезъ 9 мѣсяцевъ. Для этого смѣшиваютъ часть содержимаго кишки и желудка отравленнаго спиртомъ и просушиваютъ на стекляныхъ пластинкахъ. Блестящія частицы подкрыльевъ замѣчаются при разсматриваніи пластинокъ подъ различнымъ угломъ освѣщенія.

Сохраненіе шпанскихъ мухъ не представляетъ затрудненій, если ихъ досушиваютъ при 25—30° C. до тѣхъ поръ, пока онѣ не будутъ легко растираться между пальцами и сейчасъ-же помѣщаютъ въ совершенно сухія, плотно закупориваемыя стекляныя банки и жестяные сосуды. Они сохраняются съ предосторожностью (списокъ Б). Равнымъ же образомъ просушиваютъ порошокъ, который особенно легко плѣснѣетъ, прежде чѣмъ помѣстить его въ банку. Для сохраненія товара отъ упомянутыхъ выше насѣкомыхъ, совѣтуется, въ сосудъ помѣстить легко закрытую коробку, наполненную ватою, пропитанною 10 ч. бензина и 1 ч. сѣроуглерода.

Порошкованіе принадлежитъ, вслѣдствіе ядовитости шпанскихъ мухъ, къ самымъ непріятнымъ работамъ фармацевтической лабораторіи. При порошкованіи рабочій покрываетъ голову колпакомъ изъ вдвойнѣ сложенной марли, или завязываетъ ротъ и носъ мокрою губкою и защищаетъ глаза очками-консервами. На руки надѣваютъ перчатки. Въ виду всѣхъ указанныхъ затрудненій было бы лучше, покупать готовый порошокъ, но при этомъ не слѣдуетъ упускать изъ виду, что порошокъ можетъ быть предварительно извлеченъ эѳиромъ, что рѣже встрѣчается цѣльными насѣкомыми. Хотя шпанскія мухи не употребляются въ цѣльномъ видѣ, но по смыслу статьи фармакопеи ихъ слѣдуетъ имѣть въ запасѣ.

Примѣненіе. Шпанскія мухи употребляются преимущественно наружно въ видѣ мазей, пластырей, тинктуры, коллодія, какъ наилучшее раздражающее кожу средство. Всѣ эти препараты вызываютъ на кожѣ воспаленіе и вслѣдствіе того выдѣленіе серозной жидкости, не измѣняя при этомъ строенія эпидермиса. Внутрь онѣ употребляются очень рѣдко какъ мочегонное, при страданіяхъ пузыря, половыхъ органовъ, толстой кишки.

Высшій однократный пріемъ : $^1/_3$ грана = 0,048 g.
Высшій суточный пріемъ : 2,4 грана = 0,15 g.

При значительной ядовитости шпанскихъ мухъ нерѣдко наблюдаются признаки отравленія даже при продолжительномъ наружномъ употребленіи, напр., при примѣненіи слишкомъ большихъ пластырей, а также у лицъ съ нѣжною кожею.

Другія насѣкомыя, содержащія кантаридинъ. Кромѣ Lytta vesicatoria, обладаетъ свойствомъ вызывать на кожѣ пузыри еще множество другихъ насѣкомыхъ, изъ которыхъ нѣкоторыя даже служатъ предметомъ торговли, не столько съ цѣлью служить для подмѣси къ шпанскимъ мухамъ, какъ для фабричнаго приготовленія кантаридина. По имѣющимся даннымъ нѣкоторыя даже превосходятъ въ значительной степени шпанскія мухи содержаніемъ въ нихъ кантаридина. Болѣе важныя слѣдующія:

Lytta vulnerata Lec. въ сѣверной Америкѣ, L. Gigas Fabr. и L. violacea Bndt., дающія остиндскіе или синіе кантариды, L. rufipes на Явѣ, L. vittata Fabr. въ сѣверной Америкѣ, L. cucera въ Мексикѣ, L. adspersa Kluge въ Аргентиніи съ 0,8 до 2,0% кантаридина.—Mylabris bifasciata (1,02% кантаридина), M. lunaris, обѣ въ южной Африкѣ, въ торговлѣ подъ названіемъ капскихъ мухъ, M. conspicua, M. Cichorii Fabr. (1,016% кантаридина) даетъ вмѣстѣ съ M. Sidae Rdtb. и M. phalerata Maisch китайскіе кантариды, M. colligata Rdtb. и M. maculata Oliv. доставляютъ пер-

сидскіе кантариды, M. floralis Pall. M. Ononidis, M. variabilis Deg., всѣ трое въ южной Европѣ, представляютъ, можетъ быть, кантариды Діоскорида, M. cyanescens въ южной Франціи, M. Oleae Chev. и M. interrupta въ Алжирѣ, M. pustulata Billb. въ Остъ-Индіи, M. 14 punctata въ южной Россіи, съ 0,49% кантаридина.—Cysteodemus armatus Lec. въ Аргентиніи.—Epicauta vittata, E. lemniscata и E. cinerea Forst. въ сѣверной Америкѣ.—Oenas afer въ Испаніи.—Pyrota mylabrina Chev. въ сѣверной Америкѣ.—Tergrodera erosa Lec. въ сѣверной Америкѣ.—Priodons Barzarei Duges.—Meloë majalis (1,2% кантаридина), M. proscarabaeus; наконецъ различные виды родовъ Alosymus, Caballa, Sitozis, Zomitis, Henous, Lagorina, Lydas, Cerocoma, Corgna. Вѣроятно содержитъ также кантаридинъ и извѣстная „божья коровка“, Coccinella septempunctata.

116. Capsulae medicamentosae.

Врачебныя капсулы. Kapseln. Capsules.

Врачебныя капсулы представляютъ оболочки, служащія для помѣщенія порошкообразныхъ или жидкихъ лѣкарствъ, принимаемыхъ внутрь. Капсулы приготовляются на заводахъ изъ крахмала или пшеничной муки, а также изъ животнаго клея.

1) Капсулы изъ муки, или облатки, Capsulae amylaceae s. Oblatae, Cachets введены въ употребленіе около 1873 г. Limousin'омъ въ Женевѣ, затѣмъ усовершенствованы Fasser'омъ въ Вѣнѣ. Онѣ представляютъ тонкія, круглыя пластинки, съ углубленіемъ въ серединѣ. Обыкновенно онѣ готовятся въ 3 величинахъ, по 2,0, 2,5 и 3,0 cm. въ поперечникѣ и употребляются исключительно для помѣщенія въ нихъ твердыхъ веществъ, особенно порошковъ. Слишкомъ объемистые порошки, напр.: соли хинина, салициловая кислота сжимаются при помощи особаго штемпеля и затѣмъ уже помѣщаются въ облатку. Закрываются онѣ такимъ образомъ, что капсулу, содержащую порошокъ, покрываютъ другою, края которой слегка смочены водою и затѣмъ сжимаютъ. Аппараты для закрытія облатокъ составляли между прочимъ Limousin, Sevzik, Fasser, Vomacka и др.

При покупкѣ облатокъ обращаютъ вниманіе на слѣдующее: облатки не должны быть слишкомъ ломкими. При погруженіи въ холодную воду должны скоро размягчаться, не распадаясь. При взбалтываніи съ горячею водою образуется мутная жидкость, которая, отъ прибавленія сѣроводородной воды не должна чернѣть (т. е. не должна содержать свинцовыхъ бѣлилъ).

Облатки, наполненныя порошкомъ, принимаютъ при продолжительномъ сохраненіи невзрачный видъ.

2) Студенистые капсулы, Capsulae gelatinosae. Эти капсулы служатъ преимущественно для помѣщенія жидкостей, которыя, разумѣется, не должны растворять желатину. Онѣ приготовляются изъ животнаго клея (желатины) съ прибавленіемъ иногда сахара или глицерина. Къ нимъ принадлежатъ также получаемыя изъ фабрикъ уже наполненныя лѣкарственными матеріалами капсулы и находящіяся въ аптекахъ въ запасѣ Capsulae operculatae.

a) Capsulae operculatae состоятъ изъ двухъ половинъ изъ твердой желатины, одна половина служитъ крышкою. Онѣ наполняются такимъ образомъ, что

вещество изслѣдуютъ на его способность, вызвать на кожѣ пузыри. 0,0006 g., намазанные на бумагу, вызываютъ на краю нижней губы небольшой пузырекъ. Признакомъ отравленія шпанскими мухами въ сухомъ видѣ могутъ служить блестящія частицы надкрыльевъ, которыя остаются неповрежденными даже черезъ 9 мѣсяцевъ. Для этого смѣшиваютъ часть содержимаго кишки и желудка отравленнаго спиртомъ и просушиваютъ на стекляныхъ пластинкахъ. Блестящія частицы подкрыльевъ замѣчаются при разсматриваніи пластинокъ подъ различнымъ угломъ освѣщенія.

Сохраненіе шпанскихъ мухъ не представляетъ затрудненій, если ихъ досушиваютъ при 25—30° C. до тѣхъ поръ, пока онѣ не будутъ легко растираться между пальцами и сейчасъ-же помѣщаютъ въ совершенно сухія, плотно закупориваемыя стеклянныя банки и жестяные сосуды. Они сохраняются съ предосторожностью (списокъ Б). Равнымъ же образомъ просушиваютъ порошокъ, который особенно легко плѣснѣетъ, прежде чѣмъ помѣстить его въ банку. Для сохраненія товара отъ упомянутыхъ выше насѣкомыхъ, совѣтуется, въ сосудъ помѣстить легко закрытую коробку, наполненную ватою, пропитанною 10 ч. бензина и 1 ч. сѣроуглерода.

Порошкованіе принадлежитъ, вслѣдствіе ядовитости шпанскихъ мухъ, къ самымъ непріятнымъ работамъ фармацевтической лабораторіи. При порошкованіи рабочій покрываетъ голову колпакомъ изъ вдвойнѣ сложенной марли, или завязываетъ ротъ и носъ мокрою губкою и защищаетъ глаза очками-консервами. На руки надѣваютъ перчатки. Въ виду всѣхъ указанныхъ затрудненій было бы лучше, покупать готовый порошокъ, но при этомъ не слѣдуетъ упускать изъ виду, что порошокъ можетъ быть предварительно извлеченъ эѳиромъ, что рѣже встрѣчается цѣльными насѣкомыми. Хотя шпанскія мухи не употребляются въ цѣльномъ видѣ, но по смыслу статьи фармакопеи ихъ слѣдуетъ имѣть въ запасѣ.

Примѣненіе. Шпанскія мухи употребляются преимущественно наружно въ видѣ мазей, пластырей, тинктуры, коллодія, какъ наилучшее раздражающее кожу средство. Всѣ эти препараты вызываютъ на кожѣ воспаленіе и вслѣдствіе того выдѣленіе серозной жидкости, не измѣняя при этомъ строенія эпидермиса. Внутрь онѣ употребляются очень рѣдко какъ мочегонное, при страданіяхъ пузыря, половыхъ органовъ, толстой кишки.

Высшій однократный пріемъ : $^4/_5$ грана = 0,048 g.
Высшій суточный пріемъ : 2,4 грана = 0,15 g.

При значительной ядовитости шпанскихъ мухъ нерѣдко наблюдаются признаки отравленія даже при продолжительномъ наружномъ употребленіи, напр., при примѣненіи слишкомъ большихъ пластырей, а также у лицъ съ нѣжною кожею.

Другія насѣкомыя, содержащія кантаридинъ. Кромѣ Lytta vesicatoria, обладаетъ свойствомъ вызывать на кожѣ пузыри еще множество другихъ насѣкомыхъ, изъ которыхъ нѣкоторыя даже служатъ предметомъ торговли, не столько съ цѣлью служить для подмѣси къ шпанскимъ мухамъ, какъ для фабричнаго приготовленія кантаридина. По имѣющимся даннымъ нѣкоторыя даже превосходятъ въ значительной степени шпанскія мухи содержаніемъ въ нихъ кантаридина. Болѣе важныя слѣдующія:

Lytta vulnerata Lec. въ сѣверной Америкѣ, L. Gigas Fabr. и L. violacea Bndt., дающія остиндскіе или синіе кантариды, L. rufipes на Явѣ, L. vittata Fabr. въ сѣверной Америкѣ, L. cucera въ Мексикѣ, L. adspersa Kluge въ Аргентиніи съ 0,8 до 2,0% кантаридина.—Mylabris bifasciata (1,02% кантаридина), M. lunaris, обѣ въ южной Африкѣ, въ торговлѣ подъ названіемъ капскихъ мухъ, M. conspicua, M. Cichorii Fabr. (1,016% кантаридина) даетъ вмѣстѣ съ M. Sidae Rdtb. и M. phalerata Maisch китайскіе кантариды, M. colligata Rdtb. и M. maculata Oliv. доставляютъ пер-

Потребный въ Европѣ карагенъ собирается преимущественно на сѣверной и сѣверо-западной набережной Ирландіи, вытаскивая изъ воды при помощи граблей или собирая просто руками выброшенный изъ моря большими приливами матеріалъ. Высушенный онъ поступаетъ въ торговлю черезъ Ливерпуль въ тюкахъ, вѣсомъ отъ 2—300 килограммовъ. Равнымъ же образомъ доставляется карагенъ изъ южной Франціи черезъ Гавръ въ тюкахъ по 50—100 килограммовъ. Наибольшее количество получается изъ провинціи Плимутъ на берегу Массачузетсъ въ сѣверной Америкѣ.

Описаніе. Chondrus crispus (рис. 90) состоитъ изъ короткой, почти цилиндрической ножки, на которой сидитъ небольшое, ве-

Рис. 90. Chondrus crispus Lyngbye. Различныя формы растенія *a* съ цистокарпіями (по Luerssen'y).

личиною въ ладонь, хрящевидное (χονδρος хрящь) слоевище, плоское, листообразное, съ волнистыми, курчавыми краями, съ повторно дихотомическимъ развѣтвленіемъ или на верхнемъ краю мелко зазубренное. Форма и число этихъ развѣтвленій очень различное. Они или узки, линейкообразны, растопырены, спутаны своими крайними окончаніями, на концахъ округлены, обрублены или мелко-окаймлены, или они являются сильно расширенными, покрываютъ отчасти другъ-друга, на краяхъ волнисто-курчавыми или неправильно-развѣтвленными многочисленными отростками. Ножка расширяется въ видѣ кружка, посредствомъ котораго растеніе прикрѣплено къ подводнымъ камнямъ, но такъ какъ оно срывается съ камня силою, то кружокъ у сухаго

вещество помѣщаютъ въ болѣе тонкую половину и послѣднюю закрываютъ другою, болѣе широкою. При объемистыхъ порошкахъ легче достигается цѣль, если отвѣшенный порошокъ высыпаютъ на бумагу и собираютъ съ бумаги въ болѣе тонкую половину. Чтобы она крѣпче держалась, крышку вымазываютъ внутри растворомъ камеди. Само собою разумѣется, что наружность капсулы не слѣдуетъ вымачкать лѣкарствами, имѣющими непріятный вкусъ.

b) Обыкновенныя желатиновыя капсулы представляютъ яицеобразные или продолговатые вмѣстилища, съ отверстіемъ на одномъ концѣ, которое закрывается желатиною послѣ наполненія капсулы. Онѣ приготовляются на фабрикахъ и покупаются, уже наполненныя медикаментами. Раньше ихъ готовили изъ чистой желатины, вслѣдствіе чего были очень тверды, теперь онѣ получаютъ примѣсь сахара, Gummi arabicum, глицерина, которые ихъ дѣлаютъ болѣе эластичными.

Эластичныя желатиновыя капсулы приготовляются, для помѣщенія въ нихъ болѣе значительнаго количества лѣкарства (рыбьяго клея, кастороваго масла). Такъ имѣются эластичныя капсулы, содержащія 5—10—15 g. кастороваго масла. Вслѣдствіе ихъ эластичности онѣ легко проглатываются, не смотря на ихъ довольно значительную объемистость. Онѣ состоятъ главнымъ образомъ изъ желатины, съ примѣсью глицерина, сахара, камеди.

Желатиновые перлы, Perles, называются круглыя капсулы, величиною въ горошину, наполненныя преимущественно эѳиромъ или хининомъ.

При покупкѣ Capsulae operculatae слѣдуетъ обратить вниманіе, чтобы онѣ плотно закрывались, не были очень темными, были свободными отъ посторонняго запаха (отъ клея) и вкуса, наконецъ, чтобы онѣ растворились въ водѣ при 30° въ теченіе 30—45 минутъ.

При покупкѣ наполненныхъ капсулей обращаютъ вниманіе на тѣ же данныя, затѣмъ, чтобы онѣ были хорошо заклеены, такъ какъ одна небрежно заклеенная капсула можетъ испортить содержимое цѣлой коробки. Наконецъ, не будетъ лишено значенія, убѣдиться въ томъ, соотвѣтствуетъ-ли на самомъ дѣлѣ содержимое и вѣсъ капсулей прилагаемой сигнатуркѣ.

Капсулы растворяющіяся въ тонкой кишкѣ приготовляются такъ, что покрываютъ обыкновенныя желатиновыя капсулы слоемъ кератина или кератина съ шеллакомъ. Такія капсулы проходятъ черезъ желудокъ, не измѣняясь, и растворяются только въ тонкой кишкѣ. Онѣ не должны растворяться въ смѣси изъ 100 ccm. воды при 25° C., 10 капель соляной кислоты и 0,1 g. пепсина въ продолженіе 30 минутъ.

---

117. Caragaheen.

Carrageen. Alga Caragheen. Fucus crispus. Lichen Hibernius. Карагенъ, Ирландскій мохъ. Хрящевикъ курчавый. Irländisches Moos. Perlmoos. Mousse marine perlée. Mousse d'Irlande. Goémon. Pearl moss. Irish moss.

Исторія. Въ Ирландіи карагенъ уже съ давныхъ поръ употребляется какъ народное средство. Въ 1831 г. его рекомендовалъ Todhunter въ Дублинѣ для медицинскаго употребленія, затѣмъ началъ имъ пользоваться Graefe въ Берлинѣ.

Происхожденіе и мѣстонахожденіе. Карагенъ (невѣрно карагенскій и пр. мохъ) представляетъ двухъ водорослей (Algae) Chondrus crispus Lyngbye (Ch. polymorphus Lamouroux, Fucus crispus L. Sphaerococcus crispus Agardh.) и, хотя въ небольшомъ количествѣ, Gigartina mamillosa J. G. Agardh. (Sphaerococcus mamillosus Agardh., Mastocarpus mamillosus Kützing), обѣ изъ класса Rhodophyceae (Florideae), семейство Gigartineae. Обѣ водоросли растутъ на скалистыхъ (отсюда ирландское названіе карагенъ = скалистый мохъ) берегахъ Атлантическаго океана, въ Европѣ отъ Гибралтара до Сѣвернаго мыса и въ сѣверной Америкѣ. Chondrus crispus не встрѣчается въ Средиземномъ и Балтійскомъ моряхъ.

Потребный въ Европѣ карагенъ собирается преимущественно на сѣверной и сѣверо-западной набережной Ирландіи, вытаскивая изъ воды при помощи граблей или собирая просто руками выброшенный изъ моря большими приливами матеріалъ. Высушенный онъ поступаетъ въ торговлю черезъ Ливерпуль въ тюкахъ, вѣсомъ отъ 2—300 килограммовъ. Равнымъ же образомъ доставляется карагенъ изъ южной Франціи черезъ Гавръ въ тюкахъ по 50—100 килограммовъ. Наибольшее количество получается изъ провинціи Плимутъ на берегу Массачузетсъ въ сѣверной Америкѣ.

Описаніе. Chondrus crispus (рис. 90) состоитъ изъ короткой, почти цилиндрической ножки, на которой сидитъ небольшое, ве-

Рис. 90. Chondrus crispus Lyngbye. Различныя формы растенія *a* съ цистокарпіями (по Luerssen'y).

личиною въ ладонь, хрящевидное (χονδρος хрящь) слоевище, плоское листообразное, съ волнистыми, курчавыми краями, съ повторно дихотомическимъ развѣтвленіемъ или на верхнемъ краю мелко зазубренное. Форма и число этихъ развѣтвленій очень различное. Они или узки, линейкообразны, растопырены, спутаны своими крайними окончаніями, на концахъ округлены, обрублены или мелко-окаймлены, или они являются сильно расширенными, покрываютъ отчасти другъ-друга на краяхъ волнисто-курчавыми или неправильно-развѣтвленными многочисленными отростками. Ножка расширяется въ видѣ кружка, посредствомъ котораго растеніе прикрѣплено къ подводнымъ камнямъ, и такъ какъ оно срывается съ камня силою, то кружокъ у сухаг

118. Carbo Ligni pulveratus.

Порошокъ древеснаго угля. Gepulverte Holzkohle. Kohlepulver. Charbon végétal. Charcoal.

Для фармацевтическихъ цѣлей служатъ куски липоваго или березоваго угля; они вторично прокаливаются и, какъ только перестанутъ издавать синеватое пламя и дымъ, кладутся въ каменный горшокъ, который закрывается, чтобы уголь потухъ. Образующійся на поверхности угля пепелъ сдувается, а еще теплый уголь превращается въ мельчайшій порошокъ, который тотчасъ же кладется въ хорошо закупориваемыя банки, въ которыхъ и сохраняется.

Торговые сорта. Древесный уголь играетъ въ фармацевтической практикѣ не только роль медикамента, онъ представляетъ собою также важный для лабораторіи и для промышленности горючій матеріалъ, такъ какъ сгараетъ безъ дыма, давая при этомъ высокую температуру. Для фармацевтической практики предпочитаютъ уголь березоваго или липоваго дерева; обыкновенный продажный уголь получается обугливаніемъ преимущественно сосноваго или еловаго дерева, онъ легче другихъ сортовъ, лучше горитъ и даетъ болѣе высокую температуру.

Добываніе. Превращеніе дерева въ уголь происходитъ при нагрѣваніи и накаливаніи его безъ доступа воздуха. При этомъ выдѣляются древесный уксусъ, деготь и другіе пригорѣлые продукты (см. Acetum pyroligneosum № 7), въ видѣ паровъ, а бо́льшая часть углерода остается въ видѣ угля, вмѣстѣ со слѣдами кислорода, водорода и минеральными составными частями дерева (золою).

Самый старый способъ добыванія угля заключается въ обжиганіи угля въ кострахъ, при чемъ вокругъ столба, такъ наз. гурбана, кладутъ 10, 20 и болѣе саженей дровъ въ полѣньяхъ въ кучу, имѣющую форму конуса съ обрѣзаннымъ концомъ. Кучу покрываютъ слоемъ земли или дерна. Черезъ отверстіе въ покрышкѣ дрова зажигаются. Чтобы давать возможность огню горѣть и распространяться въ кучѣ всюду и равномѣрно, покрышка въ различныхъ мѣстахъ попеременно то открывается, то закрывается. При окончаніи выдѣленія дыма изъ костра, такъ наз. потѣніи послѣдняго, дрова въ немъ находятся въ состояніи тлѣнія. Весь костеръ теперь покрывается свѣжею, сырою землею, чтобы его по возможности защищать отъ доступа воздуха во время охлажденія. Описанная операція превращенія дровъ въ уголь продолжается нѣсколько дней. Въ нѣкоторыхъ мѣстностяхъ обугливаніе производитъ въ большихъ желѣзныхъ или каменныхъ вмѣстилищахъ, причемъ получаются въ видѣ побочныхъ продуктовъ древесный уксусъ и деготь, но получаемый при этомъ уголь нѣсколько гуще и менѣе пригоденъ для нѣкоторыхъ цѣлей.

Хорошій древесный уголь образуетъ крупные, хрупкіе, крѣпкіе, легкіе, звонкіе куски, имѣющіе какъ видъ, такъ и строеніе дерева; они не должны мазать и при сожиганіи не распространять непріятнаго запаха и не сгорать коптящимъ пламенемъ.

Легкій и нѣжный уголь мы имѣемъ въ липовомъ углѣ, Carbo Tiliae, также и въ тополевомъ — Carbo Populi и въ березовомъ — Carbo Betulae.

Извѣстный во Франціи, какъ спеціальное средство, Carbo Bellocі (Charbon de Belloc) представляетъ тополевый уголь.

Приготовленія угольнаго порошка. Въ аптекахъ имѣется древесный уголь какъ pulvis subtilis для ручной продажи и для приготовленія зубныхъ порошковъ, и

слизевой кислоты. По Giraud'y въ немъ находятся слѣды азота. Слизь, содержащую азотъ, Blondeau назвалъ гоэминомъ. Затѣмъ въ карагенѣ находятся 6,3% протеиновыхъ веществъ (по Church'y 9,38%). Іодъ и бромъ въ немъ встрѣчаются въ самомъ ничтожномъ количествѣ и по многочисленнымъ изслѣдованіямъ даже совершенно отсутствуютъ, затѣмъ немного жира. Крахмала нѣтъ. Зола составляетъ 14,15% и богата сѣрнокислыми солями.

Испытаніе. Присутствіе незначительнаго количества другихъ водорослей фармакопеею допускается. Таковыми, иногда встрѣчающимися въ карагенѣ, являются Florideae: Ceramium rubrum Agardh., Chondrus canaliculatus Grev., Gigartina acicularis Lamour., Gigartina pistillata Lamour., Laurencia pinnatifida Lamour.; Fucaceae: Furcellaria fastigiata Lamour и др. Послѣднія своимъ наружнымъ видомъ настолько отличаются отъ карагена, что могутъ быть отбираемы отъ послѣдняго съ легкостью.—Затѣмъ, слизистый растворъ, получаемый кипяченіемъ 1 ч. карагена съ 25 ч. воды, отъ прибавленія іода не долженъ окрашиваться въ синій цвѣтъ, такъ какъ въ немъ не находится крахмала. Послѣ остыванія такой растворъ долженъ давать студень. — Стѣнки внутреннихъ клѣтокъ окрашиваются іодомъ въ фіолетовый цвѣтъ. — Нерѣдко встрѣчаются въ торговлѣ очень красивые на видъ, почти бѣлые сорта, которые при неосторожномъ нагрѣваніи, съ цѣлью порошкованія принимаютъ бурый цвѣтъ. Подобный товаръ былъ отбѣленъ сѣрнистою кислотою, которая, оставшаяся въ немъ, при нагрѣваніи окисляется въ сѣрную кислоту. Само-собою разумѣется, что такой товаръ не годенъ для употребленія.—Часто карагенъ покрытъ небольшими полипами и кусками коралловъ. Если послѣдніе находятся въ небольшомъ количествѣ, то они удаляются, равно какъ и всегда встрѣчающіеся камешки, улитки и раковины, трясеніемъ изрѣзаннаго карагена въ рѣшетѣ, при чемъ тяжелыя примѣси опускаются внизъ и легко отбираются. Часто карагенъ покрытъ богатыми углекислою известью скелетами паразитирующихъ на немъ мшанокъ Membranipora pilosa (изображенія см. Тихомировъ. Руководство къ изученію фармакогнозіи т. I стр. 40). Впрочемъ, американскій товаръ всегда чище европейскаго.

Обработка и сохраненіе. Изрѣзанный карагенъ, Caragaheen concisum получается изъ предварительно хорошо досушенной водоросли, послѣ чего она легко толчется и нѣсколько разъ просѣивается сквозь рѣшето, для удаленія камешковъ и пыли (см. также выше, испытаніе). Онъ сохраняется въ деревянныхъ или жестяныхъ сосудахъ.

Примѣненіе. Карагенъ употребляется какъ слизистое средство въ видѣ отваровъ 1:120 или какъ студень 1:20 (Gelatina Caragaheen) съ сахаромъ, молокомъ или виномъ, въ первомъ случаѣ какъ успокаивающее при кашлѣ и т. п. во второмъ — какъ легкое питательное средство. Значительно болѣе распространено его примѣненіе въ техникѣ, какъ масса для водяныхъ красокъ, для лощенія тканей, иногда для освѣтленія пива и другихъ жидкостей.

съ кислородомъ и водородомъ, наконецъ поглощенные изъ воздуха газы, какъ кислородъ, азотъ, углекислота, амміакъ.

Сохраненіе. Какъ слѣдуетъ изъ вышесказаннаго, порошокъ древеснаго угля долженъ быть сохраняемъ въ плотно закупориваемыхъ банкахъ.

Дѣйствіе. Свѣже прокаленный уголь обладаетъ дезинфицирующими свойствами вслѣдствіе своей поглощающей способности. Онъ употребляется наружно при язвенныхъ ранахъ, для зубныхъ порошковъ (что, впрочемъ, оказывается непрактичнымъ въ виду того, что частицы порошка остаются въ мелкихъ трещинахъ зубовъ). Внутрь (въ видѣ бисквитовъ) при ненормальныхъ процессахъ броженія въ желудкѣ, но здѣсь съ меньшимъ успѣхомъ, такъ какъ мокрый уголь лишается поглотительной способности.

---

119. Caryophylli.

Alabastra s. Gemmae floriferae s. Flosculi inevoluti Caryophylli aromatici. Гвоздика. Gewürznelken. Gewürznäglein. Clous de girofle. Cloves.

Исторія. Въ своей родинѣ гвоздика по всей вѣроятности уже давно находитъ примѣненіе, въ Китаѣ она служила уже въ началѣ нашей, христіанской эры какъ средство для жеванія. Въ Европѣ она также уже давно извѣстна: между 314 и 335 гг. императоръ Константинъ принесъ въ даръ римскому епископу Сильвестру между прочимъ 150 фунтовъ гвоздики. Въ 716 г. упоминается въ одномъ дипломѣ короля Франковъ Chilperich'a o Cariofilo. Въ могилѣ, принадлежащей приблизительно тому же времени, Flückiger нашелъ въ коробочкѣ гвоздику. Сборъ гвоздики впервые описываетъ Ludowico de Barthema (1504).

Происхожденіе и отечество. Eugenia caryophyllata Thunberg (рис. 92), Caryophyllus aromaticus, L., (но не aromatica) принадлежащая къ сем. Myrtaceae представляетъ собою дерево, вышиною до 12 m., съ густою, вѣчно-зеленою верхушкою. Листья попарно-супротивные, яйцевидные, до 12 cm. длиною. Соцвѣтіе состоитъ обыкновенно изъ 3 паръ поперемѣнно-супротивныхъ, неравномѣрно-угловатыхъ вѣтвей; на каждой изъ нихъ находятся по 3 цвѣтка, изъ которыхъ 2 боковыхъ обыкновенно превышаютъ средній.

Рис. 92. Eugenia caryophyllata Thunb. (По Baillon'y).

Очень правильно построенное соцвѣтіе образуетъ, слѣдовательно, повторно-трихотомическій, конечный полузонтикъ. Цвѣточная почка состоитъ изъ темнокрасной, мясистой, округленно-четырехугольной, 1,5—2 cm. длинной чашечки съ 4 короткими, кожистыми трехугольными чашелистиками и вѣнчикомъ изъ 4 бѣлыхъ при разцвѣтаніи, почти круглыхъ, со внутренней стороны вогнутыхъ лепестковъ, помѣщающихся между чашелистиками въ видѣ колпачка. Лепестки и многочисленныя тычинки находятся на краю четырехугольнаго диска, углубленіе въ срединѣ котораго служитъ основаніемъ столбика, съ шило-

какъ pulvis subtilissimus для внутренняго употребленія и для мазей. Такъ какъ всякій хорошій уголь, служащій въ лабораторіи для отопленія, сгущаетъ на своей поверхности влагу, аммоній, углекислоту, кромѣ того содержитъ еще необугливіяся органическія вещества, то фармакопея предписываетъ вторичное обжиганіе продажнаго угля.

Оффициальный угольный порошокъ приготовляется такимъ образомъ: печку наполняютъ кусками угля, величиною въ кулакъ и зажигаютъ. Когда весь уголь находится въ полномъ тлѣніи, дверцы печки заслоняются желѣзною плитою. По окончаніи выдѣленія паровъ и дыма изъ горючихъ углей, или прекращаютъ всякій доступъ воздуха, или уголь вынимаютъ и разсыпаютъ на металлической плитѣ или на холодныхъ камняхъ, или помѣщаютъ въ глиняные горшки, которые плотно закрываются, для остыванія. Пепелъ сдуваютъ съ поверхности угля посредствомъ раздувальнаго мѣха и теплый еще уголь толкутъ въ ступкѣ въ мелкій порошокъ, который сейчасъ же помѣщается въ плотно закрываемые сосуды. Изъ послѣдняго отсѣивается въ барабанномъ ситѣ мельчайшій порошокъ. Для приготовленія зубныхъ порошковъ употребляютъ, какъ уже сказано, не самый мелкій порошокъ.

Охлажденіе горючаго угля, порошкованіе и помѣщеніе въ сосудѣ производится быстро, не теряя времени, такъ какъ уголь легко притягиваетъ изъ воздуха влагу, амміакъ, углекислоту и другіе газы.

Свойства. Порошокъ древеснаго угля представляетъ собою сухой, совершенно чернаго цвѣта порошокъ, онъ не имѣетъ ни вкуса, ни запаха и не растворяется ни въ одномъ изъ извѣстныхъ растворителей. При кипяченіи угля съ водою, а также и со спиртомъ, обѣ жидкости, по процѣживаніи ихъ, должны быть безцвѣтными и не реагировать на лакмусовыя бумаги. — При кипяченіи угля съ разведенною азотною кислотою, процѣживаніи жидкости и взбалтываніи съ сѣроводородомъ, не должно образоваться окрашиванія. — При сожиганіи угля не должно выдѣляться ни дыма, ни пламени, при накаливаніи на платиновой пластинкѣ не должно оставаться болѣе 2% золы, растворимой отчасти въ разведенныхъ кислотахъ.—При нагрѣваніи угля въ реактивной трубкѣ не должно выдѣляться никакого пригорѣлаго запаха.

Наиболѣе важное для насъ свойство древеснаго угля состоитъ въ томъ, что въ виду его значительной пористости онъ представляетъ наибольшую поверхность, что ему даетъ возможность сгущать на своей поверхности многочисленныя вещества, напр. газы, поглощать красящія и пахучія вещества, даже привлекать къ себѣ цѣлый рядъ явно охарактеризованныхъ химическихъ соединеній, напр. алкалоидовъ. Этимъ свойствомъ отличается преимущественно свѣже прокаленный древесный уголь, изъ котораго сгущенный на немъ кислородъ вытѣсненъ посредствомъ операціи накаливанія.

Carbo animalis, животный уголь получается накаливаніемъ животныхъ веществъ въ отсутствіи воздуха. Онъ отличается отъ растительнаго угля значительнымъ содержаніемъ азотистыхъ соединеній. Carbo ossium, костяной уголь получается обжиганіемъ костей въ отсутствіи воздуха и содержитъ около 75% фосфорнокальціевой соли и 10—12% углерода въ мельчайшемъ распредѣленіи. Поглощаетъ болѣе красящія, менѣе—пахучія вещества.—Carbo sanguinis, кровяной уголь приготовляется просушиваніемъ крови съ углекаліевой солью, накаливаніемъ и извлеченіемъ остатка водою; содержитъ много углерода въ мельчайшемъ состояніи и отличается преимущественно способностью обезцвѣчивать окрашенныя жидкости.

Составныя части. Древесный уголь нельзя принимать какъ чистый углеродъ, такъ какъ онъ всегда содержитъ минеральныя составныя части дерева, какъ калій, кальцій, кремній, фосфорнокислыя соли и проч. (см. поташъ). Кромѣ упомянутыхъ минеральныхъ веществъ въ немъ еще находятся незначительныя количества соединеній углерода

паренхима, состоящая изъ ряда радіально вытянутыхъ клѣтокъ, которыя далѣе дѣлаются изодіаметрическими и наконецъ образуютъ рыхлую ткань съ большими промежутками. Въ крайнемъ слоѣ этой паренхимы находится двойной, иногда даже тройной рядъ овальныхъ, шизогенныхъ вмѣстилищъ: железокъ эѳирнаго масла, приблизительно въ срединѣ — около 30 маленькихъ сосудистыхъ пучковъ, содержащихъ отдѣльныя, относительно большія, сильно утолщенныя лубяныя волокна. Изъ окружающихъ сосудистые пучки паренхимныхъ клѣтокъ многія преобразованы въ камерныя волокна, содержащія друзы щавелевокислой извести.—Со внутренней стороны паренхима также замыкается рядомъ сосудистыхъ пучковъ; строеніе отдѣльныхъ пучковъ здѣсь мало отличается отъ описаннаго выше внѣшняго ряда. Центръ занимаетъ сердцевинная паренхима, клѣточки которой также наполнены друзами щавелевокислой извести. Отгибы чашечки и лепестки имѣютъ почти такое же строеніе. Характерными для гвоздики являются сильно кутикуляризованная надкожица, вмѣстилища эѳирнаго масла, друзы щавелевокислой извести и, хотя трудно замѣтныя, цвѣтневыя крупинки.

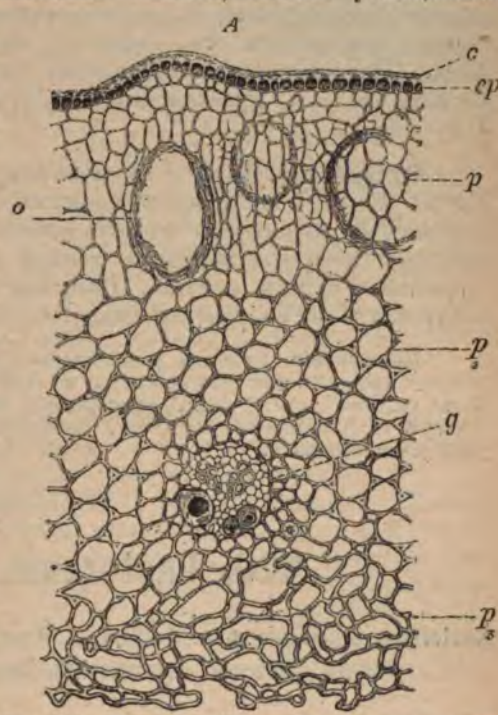


Рис. 93. Поперечный разрѣзъ чашечки гвоздики: (ep) надкожица съ кутикулой (c); (p_1), (p_2), (p_3) различныя паренхимныя клѣтки; (o) вмѣстилища эѳирнаго масла, частью покрытыя паренхимою; (g) сосудистые пучки съ 3 сильно утолщенными лубяными волокнами и 3 друзами щавелевокислой извести (по Moeller'y).

Составныя части. Гвоздика содержитъ 4—5%, въ крайнемъ случаѣ 6% золы, спиртнаго экстракта 32—50%, эѳирнаго масла 9—21% (по фармакопеѣ 20%, по Schimmel и Co.: Amboina 19%, Bourbon 18%, Sansibar 17,5%). По Koenig'y: воды 16,39%, азотистаго вещества 5,99%, эѳирнаго масла 16,98%, жира 6,20%, сахара 1,32%, безазотистаго вещества 37,72%, клѣтчатки 10,56%, золы 4,84%. Chas F. Kramer нашелъ 13,0% дубильнаго вещества.

Изслѣдованіе. Въ цѣльномъ видѣ гвоздика рѣдко подвергается фальсификаціи, но были найдены искусственно препарированныя изъ глины или дерева и надушенныя гвоздичнымъ масломъ. Чаще встрѣчается, что изъ ней извлечена часть эѳирнаго масла, послѣ чего оставшейся гвоздикѣ придавали хорошій видъ обтираніемъ съ жирнымъ масломъ. Въ такомъ случаѣ, разумѣется, получаются удовлетворительные результаты опредѣленіемъ количества эѳирнаго масла. Hager совѣтуетъ, гвоздику взбалтывать съ перегнанною водою 15—20° и оставлять въ покоѣ. Хорошая гвоздика опускается на дно или плаваетъ въ вертикальномъ положеніи на поверхности воды, свободная отъ эѳирнаго

масла — въ горизонтальномъ. Если послѣднія составляютъ болѣе 8% всего количества, что товаръ слѣдуетъ считать низкаго достоинства.

Болѣе труднымъ является изслѣдованіе порошка гвоздики. Въ послѣднемъ случаѣ имѣется дѣло почти исключительно съ порошкованными цвѣтоножками (Stipites seu festucae Caryophyllorum) и плодами (Anthophylli) гвоздики. Такъ какъ оба послѣднихъ содержатъ значительно меньше эѳирнаго масла, то опредѣленіе послѣдняго служитъ отличною опорою при опредѣленіи доброкачественности порошка гвоздики. Рѣшительное значеніе имѣетъ, однакожъ, только микроскопическое изслѣдованіе. (Подробности и изображенія цвѣтоножекъ и плодовъ см. В. А. Тихомировъ. Руководство къ изученію фармакогнозіи. Т. I стр. 518—521).

Сохраненіе. Цѣльная гвоздика сохраняется въ стекляныхъ сосудахъ или въ менѣе подходящихъ ящикахъ изъ луженой жести. Порошокъ держится исключительно въ стекляныхъ банкахъ. Изъ металлическихъ сосудовъ присутствующая въ товарѣ гвоздичная кислота причиняетъ загрязненіе окисью металла. Цинковые сосуды вообще никогда нельзя употреблять для сохраненія веществъ, содержащихъ свободныя кислоты.

Примѣненіе. Гвоздика представляетъ сильно ароматное, при этомъ слабо вяжущее средство. Она употребляется по 0,25 — 0,5 g., какъ порошокъ или настой. Болѣе сильныя дозы (1—3 g.) раздражаютъ желудокъ. Гвоздика представляетъ составную часть Tincturae aromaticae. Извѣстно ея примѣненіе, какъ пряность и противъ укуса комаровъ.

*120. Castoreum Canadense.

Castoreum Americanum s. Anglicum. Канадская или американская бобровая струя. Bibergeil. Canadisches Bibergeil. Castoreum. Castor.

*121. Castoreum Russicum.

Castoreum Sibiricum s. Europaeum. Русская или европейская бобровая струя. Sibirisches Bibergeil.

Исторія. Бобровая струя принадлежитъ къ числу древнѣйшихъ лѣкарственныхъ веществъ. О ней упоминаетъ уже Геродотъ и Гиппократъ ее употребляетъ при страданіяхъ матки, греческіе и римскіе врачи — для поддерживанія мѣсячныхъ кровей. Въ болѣе позднее время она служитъ противъ множества страданій, преимущественно нервныхъ.

Производящія животныя. Castor Americanus Cuvier, C. Canadensis Kuhl и Castor Fiber L. Сем.: Palmipedia s. Castorida; рядъ: Glires; классъ: Mammalia.

Отечество. Бобръ, доставляющій намъ бобровую струю, живетъ при глухихъ и уединенныхъ лѣсныхъ рѣкахъ, глубокихъ болотахъ и озерахъ сѣвернаго умѣреннаго пояса Азіи, Америки и Европы. Въ Европѣ бобры сдѣлались рѣдкостью, наибольшее

паренхима, состоящая изъ ряда радіально вытянутыхъ клѣтокъ, которыя далѣе дѣлаются изодіаметрическими и наконецъ образуютъ рыхлую ткань съ большими промежутками. Въ крайнемъ слоѣ этой паренхимы находится двойной, иногда даже тройной рядъ овальныхъ, шизогенныхъ вмѣстилищъ: железокъ эѳирнаго масла, приблизительно въ срединѣ — около 30 маленькихъ сосудистыхъ пучковъ, содержащихъ отдѣльныя, относительно большія, сильно утолщенныя лубяныя волокна. Изъ окружающихъ сосудистые пучки паренхимныхъ клѣтокъ многія преобразованы въ камерныя волокна, содержащія друзы щавелевокислой извести.—Со внутренней стороны паренхима также замыкается рядомъ сосудистыхъ пучковъ; строеніе отдѣльныхъ пучковъ здѣсь мало отличается отъ описаннаго выше внѣшняго ряда. Центръ занимаетъ сердцевинная паренхима, клѣточки которой также наполнены друзами щавелевокислой извести. Отгибы чашечки и лепестки имѣютъ почти такое же строеніе. Характерными для гвоздики являются сильно кутикуляризованная надкожица, вмѣстилища эѳирнаго масла, друзы щавелевокислой извести и, хотя трудно замѣтныя, цвѣтневыя крупинки.

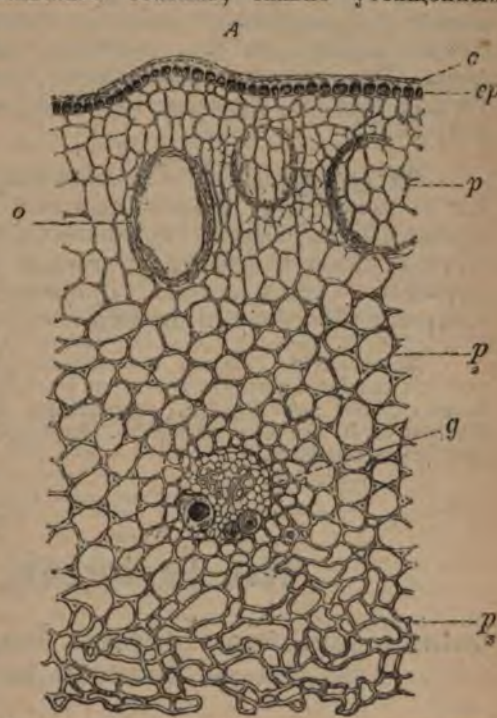


Рис. 93. Поперечный разрѣзъ чашечки гвоздики: (ep) надкожица съ кутикулой (c); (p_1), (p_2), (p_3) различныя паренхимныя клѣтки; (o) вмѣстилища эѳирнаго масла, частью покрытыя паренхимою; (g) сосудистые пучки съ 3 сильно утолщенными лубяными волокнами и 3 друзами щавелевокислой извести (по Moeller'y).

Составныя части. Гвоздика содержитъ 4—5%, въ крайнемъ случаѣ 6% золы, спиртнаго экстракта 32—50%, эѳирнаго масла 9—21% (по фармакопеѣ 20%, по Schimmel и Co.: Amboina 19%, Bourbon 18%, Sansibar 17,5%). По Koenig'y: воды 16,39%, азотистаго вещества 5,99%, эѳирнаго масла 16,98%, жира 6,20%, сахара 1,32%, безазотистаго вещества 37,72%, клѣтчатки 10,56%, золы 4,84%. Chas F. Kramer нашелъ 13,0% дубильнаго вещества.

Изслѣдованіе. Въ цѣльномъ видѣ гвоздика рѣдко подвергается фальсификаціи, но были найдены искусственно препарированныя изъ глины или дерева и надушенныя гвоздичнымъ масломъ. Чаще встрѣчается, что изъ ней извлечена часть эѳирнаго масла, послѣ чего оставшейся гвоздикѣ придавали хорошій видъ обтираніемъ съ жирнымъ масломъ. Въ такомъ случаѣ, разумѣется, получаются удовлетворительные результаты опредѣленіемъ количества эѳирнаго масла. Hager совѣтуетъ, гвоздику взбалтывать съ перегнанною водою 15—20° и оставлять въ покоѣ. Хорошая гвоздика опускается на дно или плаваетъ въ вертикальномъ положеніи на поверхности воды, свободная отъ эѳирнаго

масла — въ горизонтальномъ. Если послѣднія составляютъ болѣе 8% всего количества, что товаръ слѣдуетъ считать низкаго достоинства.

Болѣе труднымъ является изслѣдованіе порошка гвоздики. Въ послѣднемъ случаѣ имѣется дѣло почти исключительно съ порошкованными цвѣтоножками (Stipites seu festucae Caryophyllorum) и плодами (Anthophylli) гвоздики. Такъ какъ оба послѣднихъ содержатъ значительно меньше эѳирнаго масла, то опредѣленіе послѣдняго служитъ отличною опорою при опредѣленіи доброкачественности порошка гвоздики. Рѣшительное значеніе имѣетъ, однакожъ, только микроскопическое изслѣдованіе. (Подробности и изображенія цвѣтоножекъ и плодовъ см. В. А. Тихомировъ. Руководство къ изученію фармакогнозіи. Т. I стр. 518—521).

Сохраненіе. Цѣльная гвоздика сохраняется въ стекляныхъ сосудахъ или въ менѣе подходящихъ ящикахъ изъ луженой жести. Порошокъ держится исключительно въ стекляныхъ банкахъ. Изъ металлическихъ сосудовъ присутствующая въ товарѣ гвоздичная кислота причиняетъ загрязненіе окисью металла. Цинковые сосуды вообще никогда нельзя употреблять для сохраненія веществъ, содержащихъ свободныя кислоты.

Примѣненіе. Гвоздика представляетъ сильно ароматное, при этомъ слабо вяжущее средство. Она употребляется по 0,25 — 0,5 g., какъ порошокъ или настой. Болѣе сильныя дозы (1—3 g.) раздражаютъ желудокъ. Гвоздика представляетъ составную часть Tincturae aromaticae. Извѣстно ея примѣненіе, какъ пряность и противъ укуса комаровъ.

*120. Castoreum Canadense.

Castoreum Americanum s. Anglicum. Канадская или американская бобровая струя. Bibergeil. Canadisches Bibergeil. Castoreum. Castor.

*121. Castoreum Russicum.

Castoreum Sibiricum s. Europaeum. Русская или европейская бобровая струя. Sibirisches Bibergeil.

Исторія. Бобровая струя принадлежитъ къ числу древнѣйшихъ лѣкарственныхъ веществъ. О ней упоминаетъ уже Геродотъ и Гиппократъ ее употребляли при страданіяхъ матки, греческіе и римскіе врачи — для поддерживанія мѣсячныхъ кровей. Въ болѣе позднее время она служитъ противъ множества страданій, преимущественно нервныхъ.

Производящія животныя. Castor Americanus Cuvier C. Canadensis Kuhl и Castor Fiber L. Сем.: Palmipedia Castorida; рядъ: Glires; классъ: Mammalia.

Отечество. Бобръ, доставляющій намъ бобровую струю, живетъ при глухихъ и уединенныхъ лѣсныхъ рѣкахъ, глубокихъ болотахъ и озерахъ сѣвернаго умѣреннаго пояса Азіи, Америки и Европы. Въ Европѣ бобры сдѣлались рѣдкостью, наибол

мѣсь сушенаго мяса) и 3) незначительное количество сферическихъ, одиночныхъ или соединенныхъ группами, сильно блестящихъ тѣлъ, растворяющихся, при сохраненіи своей оболочки, въ крѣпкой уксусной кислотѣ. (Содержимое этихъ тѣлъ состоитъ изъ углекальціевой соли, въ канадской струѣ въ очень небольшомъ, въ сибирскомъ въ значительномъ количествѣ (до 40%).

b) Для сибирской бобровой струи:

1) Прибавленіе къ находящемуся на предметномъ стеклѣ порошку капли крѣпкой соляной кислоты вызываетъ бурное выдѣленіе пузырьковъ газа (угольнаго ангидрида).

2) Малѣйшее количество порошка, съ прибавленіемъ смѣси эоира со спиртомъ обнаруживаетъ присутствіе весьма значительнаго количества одиночныхъ или соединенныхъ группами (по 2, 3, 4 и болѣе) сферическихъ, блестящихъ, нерѣдко лучистаго строенія тѣлъ, растворяющихся въ крѣпкой уксусной кислотѣ, при сохраненіи своихъ оболочекъ.

Можно также пользоваться, для опредѣленія тождества бобровой струи, свойствами спиртнаго раствора, указанными Kohli: сибирская бобровая струя легче растворяется въ спиртѣ, чѣмъ канадская: растворъ имѣетъ свѣтло-красновато-бурый цвѣтъ, отъ прибавленія 40% воды онъ дѣлается опализирующимъ и мутнѣетъ при дальнѣйшемъ разбавленіи водою, но всетаки не становится совершенно мутнымъ; отъ прибавленія ѣдкаго амміака онъ снова дѣлается прозрачнымъ, а хлорное желѣзо не придаетъ ему зеленаго цвѣта. — Растворъ же канадской бобровой струи дѣлается мутнымъ отъ 40%, совершенно непрозрачнымъ — отъ 50% воды, вслѣдствіе выдѣленія краснаго смолистаго вещества, не растворяющагося въ ѣдкомъ амміакѣ. Прибавленіе хлорнаго желѣза къ спиртному раствору канадской бобровой струи даетъ грязновато-зеленый осадокъ (Hirsch).

Порошкованіе. Превращеніе въ порошокъ канадской бобровой струи не представляетъ никакой трудности, такъ какъ послѣдняя обыкновенно бываетъ тверда и суха. Значительно труднѣе порошкованіе мягкаго сибирскаго товара. При просушиваніи нельзя примѣнять искусственную теплоту, при чемъ улетучивались бы дѣйствующія начала бобровой струи. Мягкіе мѣшки изрѣзываютъ на мелкіе куски, очищаютъ отъ пленокъ, завертываютъ въ телячьи пузыри и помѣщаютъ въ теплое мѣсто (при 20—25° С.), затѣмъ растираютъ въ порошокъ. Порошокъ приготовляется въ небольшомъ запасѣ.

Сохраненіе. Сухіе мѣшки сохраняются въ стекляной банкѣ, завернутыми въ телячій пузырь или пергаментную бумагу. Влажные, свѣжіе мѣшки русской бобровой струи сохраняются въ деревянной банкѣ, не совершенно плотно закупоренной, до тѣхъ поръ, пока они не высохнутъ. Влажная бобровая струя въ плотно закрытыхъ сосудахъ легко плѣснѣетъ.—Порошокъ сохраняется въ хорошо закупоренной стекляной банкѣ.

Отпускъ. Если прописано „Castoreum“, безъ обозначенія сорта бобровой струи, то всегда отпускается Castoreum Canadense. Во Франціи и Англіи употребляется исключительно американскій товаръ. Послѣднее изданіе германской фармакопеи не содержитъ болѣе Castoreum, подъ предлогомъ неэстетичности (?) продукта.

Примѣненіе. Дѣйствіе бобровой струи простирается преимущественно на половую систему, поддерживаетъ обращеніе выдѣленій кожи. Она употребляется по 0,1—1,0 g. при судорожныхъ, нервныхъ, истерическихъ страданіяхъ и какъ способствующее менструаціи средство. Не слѣдуетъ забывать, что бобровая струя обладаетъ свойствами смолистаго вещества, при помѣщеніи ея въ водянистыя жидкости, она растирается съ Gummi arabicum и превращается въ эмульсію.

122. Catechu.

a) Succus Catechu. Pegu-Catechu. Terra Japonica. Catechu nigrum. Катеху. Кучъ. Katechu. Cachou. Terre du Japon. Black Catechu. Cutch.

b) Gambir. Catechu pallidum. Extractum Uncariae. Gutta Gambir. Katagamba. Gambir-Catechu. Cachou clair. Pale catechu.

Исторія. Названіе „Catechu“ соотвѣтствуетъ индостанскому „Kate-chu“ древесный сокъ; названіе втораго сорта „Gambir“ или „Gutta Gambir“ происходитъ вѣроятно отъ „Katta Kámbu“, что означаетъ по-тамильски Catechu. Оба сорта употребляются во всей южной Азіи съ древнихъ временъ для жеванія

Рис. 94. Acacia Catechu Willdenow (по Luerssen'y).

„Betel“, вмѣсто орѣховъ арековой пальмы (Areca Catechu L). Въ литературѣ Catechu впервые встрѣчается въ 1514 г. подъ названіемъ „Cacho“; въ 1563 г. у Garcia de Orta, какъ „Cate“. Въ 1641 г. онъ уже извѣстенъ въ Германіи. Первоначально его считали за вещество минеральнаго происхожденія и называли „Terra Japonica“. Въ болѣе значительномъ количествѣ онъ появился въ торговлѣ въ началѣ текущаго столѣтія.— Gambir сталъ извѣстенъ только въ болѣе

позднее время, но по всей вѣроятности раньше двухъ сортовъ не различали между собою; первыя опредѣленныя извѣстія о „Gambir“ имѣются съ 1780 г.

Происхожденіе и добываніе. Acacia Catechu Willd. (Mimosa Catechu L. fil. M. Sundra Roxb.), сем. Mimosaceae (рис. 94). Дерево до 10 метровъ высоты, съ 30 cm. длинными, двукратно-парноперистыми листьями, черешки которыхъ снабжены железками подъ первой парой листочковъ, а также и подъ листочками верхними. Молодыя вѣтви снабжены при основаніи парными иглами. Соцвѣтіе состоитъ изъ круглыхъ колосьевъ, длиною въ палецъ, выходящихъ по 1—3 въ пазухахъ листьевъ. Отечество: восточная и задняя Индія и Цейлонъ.

Acacia Suma Kurz (Mimosa Suma Roxb.) отличается болѣе крѣпкими шипами, болѣе крупно-перистыми листьями и болѣе свѣтлою корою. Растетъ также въ Остъ-Индіи (Бенгаліи, Мизоре, Гужератъ) и въ восточной части тропической Африки.

Оба сорта содержатъ много катехина и изъ нихъ приготовляется въ Индіи настоящій катеху вываріваніемъ измельченной, темно-красной древесины.

Катехинъ иногда выдѣляется добровольно въ щеляхъ древесины и образуетъ въ такомъ видѣ въ Индіи предметъ торговли подъ названіемъ Khersal или Khaisar. (Dymock, Pharmacographia indica II 559).

Для вываріванія употребляются глиняные горшки „Gharrah“, находящіеся по нѣсколько вмѣстѣ на каменномъ очагѣ. Сгущенный отваръ затѣмъ выпаривается далѣе въ другихъ сосудахъ, пока онъ не сдѣлается твердыхъ при остываніи, послѣ чего онъ помѣщается въ глиняные формы, на рогожи и т. п. и высушивается совершенно подъ дѣйствіемъ воздуха и солнца. Изъ него дѣлаютъ комки, завертываютъ въ большіе листья Dipterocarpus tuberculatus Roxb., укладываютъ въ мѣшки, ящики или рогожи и впускаютъ въ продажу. Главное количество катеху получается изъ Пегу въ задней Индіи (изъ гавани Рангунъ), въ менѣе значительныхъ размѣрахъ оно доставляется съ береговъ Короманделя, Бенгаліи, Цейлона.

Рис. 95. Uncaria Gambir Roxb. (по Baillon'y).

Второй сортъ катеху, Catechu pallidum, не оффициальный по нашей фармакопеѣ, доставляется Uncaria Gambir Roxburgh (Ourouparia Gambir Aubl. Nauclea Gambir Hunter) сем. Rubiaceae, отд. Cinchoneae (рис. 95). При

122. Catechu.

a) Succus Catechu. Pegu-Catechu. Terra Japonica. Catechu nigrum. Катеху. Кучъ. Katechu. Cachou. Terre du Japon. Black Catechu. Cutch.

b) Gambir. Catechu pallidum. Extractum Uncariae. Gutta Gambir. Katagamba. Gambir-Catechu. Cachou clair. Pale catechu.

Исторія. Названіе „Catechu“ соотвѣтствуетъ индостанскому „Kate-chu“ древесный сокъ; названіе втораго сорта „Gambir“ или „Gutta Gambir“ происходитъ вѣроятно отъ „Katta Kámbu“, что означаетъ по-тамильски Catechu. Оба сорта употребляются во всей южной Азіи съ древнихъ временъ для жеванія

Рис. 94. Acacia Catechu Willdenow (по Luerssen'y).

„Betel“, вмѣсто орѣховъ арековой пальмы (Areca Catechu L). Въ литературѣ Catechu впервые встрѣчается въ 1514 г. подъ названіемъ „Cacho“; въ 1563 г. у Garcia de Orta, какъ „Cate“. Въ 1641 г. онъ уже извѣстенъ въ Германіи. Первоначально его считали за вещество минеральнаго происхожденія и называли „Terra Japonica“. Въ болѣе значительномъ количествѣ онъ появился въ торговлѣ въ началѣ текущаго столѣтія.— Gambir сталъ извѣстенъ только въ болѣе

a) Гамбиръ изъ Калькутты въ 100 kg. тяжелыхъ, продолговатыхъ глыбахъ, осыпанныхъ опилками и зашитыхъ въ рогожу. На изломѣ матовый со свѣтлыми и темными пятнами и полосами (Arch. d. Pharm. 1879). Изъ Сингапура также поступаетъ въ торговлю гамбиръ въ глыбахъ.

b) Гамбиръ въ кубикахъ, наиболѣе часто встрѣчающійся сортъ. Кубики имѣютъ 3 cm. въ ширину, съ матовою буро-красною наружностью, внутри свѣтло-желтоватые, поверхность зернистая или съ отпечаткомъ матеріи, въ которую они были завернуты.

3. Катеху изъ сѣмянъ Areca Catechu L., пальмовый катеху. Хотя послѣдній фармакопеею не упоминается, даже отличается отъ описанныхъ сортовъ въ химическомъ отношеніи, но мы его приводимъ здѣсь для полноты, такъ какъ нѣкоторые отрицаютъ даже приготовленіе подобнаго экстракта вообще изъ орѣховъ арековой пальмы. Раньше онъ существовалъ въ торговлѣ въ 2 сортахъ: Cuttacamboo и Cashcuttie и употребляется по Lewin'y еще нынче, но не вывозится въ Европу.

Составныя части. Приведенные выше сорта катеху содержатъ всѣ, какъ главную составную часть, катехинъ (катеховую кислоту) который кромѣ того находится еще въ Kino отъ Pterocarpus, въ Asperula odorata L., въ красномъ деревѣ, но отсутствуетъ въ сѣмянахъ арековой пальмы. Химическій составъ катехина еще не опредѣленъ съ достовѣрностью и число предложенныхъ для его объясненія формулъ довольно значительно. По Rochleder'y катехинъ представляетъ флороглуцидъ эсциловаго алкоголя; онъ ему даетъ формулу $C_{13}H_{12}O_3$. Liebermann и Tauchert ему даютъ, на основаніи своихъ работъ о производныхъ ацетила, формулу $C_{21}H_{20}O_9 + 5H_2O$. На основаніи того факта, что при нагрѣваніи съ разведенною сѣрною кислотою катехинъ даетъ пирокатехинъ и флороглуцинъ, затѣмъ, что катехинъ даетъ, равно какъ флороглуцинъ, реакціи пирокатехина, наконецъ, основываясь на составѣ ангидридовъ его азосоединеній, Etti опредѣляетъ его формулу какъ $C_{18}H_{18}O_8$ ($C_{18}H_{14}O_6 + 2H_2O$) и думаетъ, что катехинъ образуется изъ 2 частицъ флороглуцина и 1 частицы пирокатехина при выступленіи 2 частицъ H_2O, которыя, однакожъ, остаются съ нимъ въ химической связи:

$$(2C_6H_6O_3 + C_6H_6O_2 = C_{18}H_{14}O_6 + 2H_2O).$$

Катехинъ получается легче всего изъ гамбира, дающаго наибо́льшій выходъ, настаивая растертый гамбиръ въ продолженіе 24 часовъ съ 3 ч. холодной воды и вываривая остатокъ нѣсколько разъ водою. Изъ фильтрованнаго еще въ горячемъ состояніи отвара выдѣляется при охлажденіи катехинъ, въ видѣ бурой, зернистой массы, которая промывается холодною водою и перекристаллизовывается изъ горячей воды, обработанная предварительно животнымъ углемъ.

Чистый катехинъ кристаллизуется въ мелкихъ, остроконечныхъ, обыкновенно соединенныхъ пучками, иголкахъ, при скоромъ охлажденіи онъ образуетъ бѣлую, легкую, шелковистую массу. Точка плавленія 217°. Растворяется въ 1133 ч. воды при 17°, въ 3 ч. кипящей воды, въ 5—6 ч. холоднаго и 2—3 ч. кипящаго спирта и 7—8 ч. кипящаго эѳира. Затѣмъ, онъ растворяется въ уксусной кислотѣ. Изъ воднаго раствора онъ осаждается сѣрною кислотою. Наконецъ онъ осаждается нейтральною и основною уксусносвинцовою солью.

Хлорное желѣзо его окрашиваетъ въ зеленый цвѣтъ и даетъ медленно буроватый осадокъ. Растворы солей окиси и закиси ртути даютъ бѣлый или грязновато-бѣлый, растворъ хлорнаго золота буро-красный осадокъ. Въ растворѣ уксуснокислой окиси мѣди получается

помощи превращенныхъ въ побѣги цвѣтоножекъ высоко ползучій кустарникъ, съ крупными, ланцетовидными, цѣльнокрайними, супротивными листьями, съ которыми иногда чередуются два отпадающихъ прилистника. Въ углахъ листьевъ находятся короткія, членистыя, одинокія цвѣтоножки съ 4 прицвѣтниками, носящія круглый пучекъ изъ многочисленныхъ красныхъ цвѣтковъ. Недоразвитыя цвѣтоножки преобразовываются въ загнутые дугообразно крючки, которыми растеніе цѣпляется за дерево, служащее ему опорою. Растетъ въ задней Индіи, особенно около Малаккскаго пролива и на Цейлонѣ. (По новѣйшимъ изслѣдованіямъ Trimen'a растеніе на Цейлонѣ не идентично съ U. Gambir, онъ его отличаетъ отъ послѣдняго, какъ U. dasyneura, var. Thwaites.) Культивируется въ большихъ размѣрахъ на голландскихъ островахъ Riouw-Lingga между Сингапуромъ и Суматрою. Добываніе находится преимущественно въ рукахъ пришлыхъ Китайцевъ.

Также и другіе сорта, какъ напр. Nauclea acida Hunter съ бѣлыми цвѣтами и Nauclea aculeata L. находятъ примѣненіе.

Три или четыре раза въ годъ молодые побѣги и листья гамбира собираются и вываріваются тамъ же на мѣстѣ. Для этого пользуются плоскими, чугунными сковородами, на которыя прикрѣпляютъ большой кусокъ коры, посредствомъ глины. Когда вода въ сковородѣ начинаетъ закипать, кора наполняется листьями; часъ спустя послѣдніе вынимаются и выжимаются надъ желобкомъ изъ коры, такъ, чтобы сокъ протекалъ обратно въ сковороду. Вываріваніе листьевъ повторяется еще разъ такимъ же образомъ, послѣ чего они употребляются для удобренія на плантаціяхъ перца. Когда сокъ въ сковородахъ пріобрѣлъ консистенцію сиропа, онъ выливается въ ведра и помѣшивается до остыванія, затѣмъ помѣщается въ деревянные ящики, гдѣ онъ застываетъ; послѣ этого онъ разрѣзывается кубиками и высушивается въ тѣни. Кустарники служатъ для добыванія гамбира въ продолженіе 12—15 лѣтъ. Вывозится онъ изъ Сингапура. (Flückiger, Pharmacognosie.)

Торговые сорта и свойства.

1. Катеху, получаемый съ Acacia.

a) Пегу или бомбайскій катеху является въ видѣ неправильныхъ, завернутыхъ въ листья, на поверхности хрупкихъ комковъ, которые внутри иногда мягки и тогда, вытянутые въ тонкій слой, много просвѣчиваютъ. Сухой катеху имѣетъ снаружи и внутри одинаковый, однообразный, темно-бураго цвѣта, удоборастираемый, въ изломѣ ровно-листый и съ восковымъ блескомъ, слабаго запаха, похожаго на запахъ пригорѣлаго экстракта, весьма вяжущаго и горьковатаго вкуса. (Характеристика фармакопеи). Находится въ торговлѣ въ маленькихъ комкахъ, 8 cm. въ поперечникѣ или большихъ глыбахъ.

b) Бенгальскій катеху представляется въ видѣ продолговато-круглыхъ или неправильно-четырехугольныхъ, около 8 cm. длинныхъ, 5 cm. широкихъ, 3—4 cm. толстыхъ, шероховатыхъ, на ощупь землистыхъ, грязновато-бурыхъ кусковъ. На изломѣ видны каштаново-бурыя и болѣе свѣтлыя полосы съ восковымъ блескомъ.

c) Катеху изъ сѣверной Индіи. Обломки большихъ массъ, по которымъ видно, что онѣ получили форму въ кругломъ сосудѣ. Плоскистыя, землистаго вида и свѣтло-бураго цвѣта. (Flückiger и Hanbury, Pharmacographia).—Иногда встрѣчаются еще другіе сорта. Такъ описываетъ еще Flückiger:

d) Катеху изъ Naini-tal съ южнаго Кумана, бѣловатаго цвѣта, похожъ на упомянутый выше Khersal (Flückiger, Pharmacognosie).

e) Катеху изъ Малакки, образуетъ 4-угольныя пластинки 54 mm. размѣра и 3 mm. толщины, снаружи бурыя, внутри свѣтло-коричневыя.

2. Гамбиръ съ Uncaria получается въ Индіи въ различныхъ формахъ и сортахъ: въ табличкахъ, пластинкахъ, кубикахъ, лепешкахъ, изъ которыхъ бо́льшая часть употребляется на мѣстѣ, какъ прибавленіе для жеванія бетеля (см. примѣчаніе). Въ торговлю, часто въ значительномъ количествѣ, поступаютъ слѣдующіе:

приготовленіи, количество катехина въ гамбирѣ бо́льшее, чѣмъ въ катеху, въ которомъ, какъ полагается, вслѣдствіе сильнаго нагрѣванія при приготовленіи часть катехина превращена въ катеху-дубильную кислоту.

По Trimble, содержали по 3 сорта двухъ видовъ:

	КАТЕХУ			ГАМБИРЪ		
	1	2	3	1	2	3
катехина	2,80	1,70	10,50	12,64	7,76	19,76
катехудубильной кислоты	31,94	33,54	25,50	33,34	47,18	45,90
сумму вяжущихъ составныхъ частей	34,74	35,24	36,20	45,98	54,94	65,66
слизи	27,40	29,01	20,50	10,13	15,20	16,05
золы	2,29	2,27	2,10	4,74	3,37	3,50
влаги	12,50	12,20	15,36	10,33	11,03	9,90
недѣйствующихъ веществъ	23,07	21,28	25,84	28,82	15,46	4,89

и, какъ видно, несмотря на катехинъ, абсолютное количество вяжущихъ составныхъ частей въ гамбирѣ больше, чѣмъ въ катеху.

Испытаніе. По словамъ нашей фармакопеи предписывается употребленіе „Пегу-катеху“, см. выше 1. а).

1) Катеху медленно растворяется въ теплой водѣ, оставляя не болѣе 15% (при 100° высушеннаго) остатка и образуетъ мутный растворъ, имѣющій кислую реакцію (отъ катеху-дубильной кислоты).

2) Въ 90%-спиртѣ растворяются 85% по вѣсу катеху. 1 g. растертаго въ порошокъ катеху вскипятятъ въ пробиркѣ нѣсколько разъ, всего съ 25 ccm. 90%-спирта и собираютъ остатокъ на взвѣшанномъ фильтрѣ, промываютъ спиртомъ и высушиваютъ. Остатокъ не долженъ превышать 0,15 g.

3) Испытаніе по отношенію къ хлорному желѣзу. 1 ч. приготовленнаго по 2) раствора разбавляется 3 ч. спирта и смѣшивается съ нѣсколькими каплями раствора хлорнаго желѣза. Окрашиваніе въ зеленый цвѣтъ указываетъ одновременно какъ на катехинъ, такъ и на катеху-дубильную кислоту; при употребленіи болѣе концентрированныхъ растворовъ катехинъ даетъ темно-зеленую жидкость и, медленно, буроватый осадокъ, который по прибавленіи щелочей дѣлается краснымъ. Окрашиваніе, производимое катеху-дубильною кислотою, опредѣляется какъ зеленовато-бурое.

4) При обращеніи катеху въ пепелъ не должно получаться болѣе 6% золы. Опредѣленіе производится лучше всего такъ, что 1 или 1,5 g. катеху обматываютъ платиновою проволокою, сжигаютъ въ концѣ пламени и взвѣшиваютъ бѣлую или сѣроватую золу (см. „составныя части“).

Для опредѣленія достоинства катеху для техническихъ цѣлей предлагается способъ Loewenthal'я (см. Acid. tannicum); при опредѣленіи же катехина дубильная кислота предварительно удаляется кожанымъ порошкомъ или клеемъ.

Примѣненіе. Въ Азіи (особенно въ Китаѣ), какъ катеху, такъ и гамбиръ служатъ для жеванія, при чемъ оба замѣняютъ иногда арековый орѣхъ; кусокъ аре-

бурый осадокъ только послѣ прибавленія амміака. Свѣжеприготовленный растворъ при прибавленіи раствора желѣзнаго купороса, свободнаго отъ окиси желѣза, вначалѣ не измѣняется, но скоро окрашивается въ зеленый цвѣтъ. Если къ неокрашенной смѣси прибавляютъ только слѣды уксуснощелочной соли или углекислаго кальція или колодезную воду, то достаточно слабо-щелочной реакціи названныхъ веществъ, чтобы окрашивать смѣсь въ фіолетовый цвѣтъ, ѣдкія или углекислыя щелочи превращаютъ цвѣтъ въ красный.

Водный катехинъ окрашивается на воздухѣ въ желтый цвѣтъ, при кипяченіи въ темнокрасный; по Neubauer'y это измѣненіе основывается на образованіи катеху-дубильной кислоты, которая также образуется, по Flückiger'y, при нагрѣваніи катехина до 160° C. По Loewe, послѣдняя получается также при нагрѣваніи катехина съ водою при 110° въ трубочкѣ, и очень скоро при нагрѣваніи катехина съ окисью свинца, ѣдкими и углекислыми щелочами.

Катеху-дубильная кислота находится также въ катеху и гамбирѣ и можетъ быть принята какъ продуктъ разложенія катехина. Для полученія извлекаютъ по Loewe катеху холодною водою, при чемъ катехинъ остается нерастворенным, выпариваютъ фильтрованный растворъ до суха, извлекаютъ остатокъ спиртомъ, концентрируютъ спиртный растворъ до консистенціи сиропа, прибавляютъ послѣ остыванія столько безводнаго эѳира, пока не прекратится выдѣленіе оксикатехуретина, катехуретингидрата, японіновой кислоты и мимотанниретина, отдѣляютъ эѳирную жидкость, удаляютъ эѳиръ отгонкою и испареніемъ въ темномъ вакуумѣ, растворяютъ остатокъ въ не очень большомъ количествѣ воды, вытряхиваютъ растворъ нѣсколько разъ эѳиромъ и высушиваютъ въ эксиккаторѣ.

Катеху-дубильная кислота образуетъ красножелтую, блестящую, покрытую трещинами, прозрачную, камедистую массу, растворяющуюся медленно, но въ обильномъ количествѣ, въ водѣ въ свѣтложелтый цвѣтъ; растворъ имѣетъ кислую реакцію и вяжущій вкусъ. Она осаждается растворомъ клея (буро-сѣрый осадокъ), хлорнаго желѣза (буровато-зеленый), уксусно-свинцовою солью и солями другихъ металловъ. Loewe ей даетъ формулу $C_{15}H_{14}O_6$, Rochleder $C_{13}H_{12}O_5$; послѣдній ее считаетъ изомерною, а можетъ быть полимерною съ катехиномъ.

Рядомъ съ двумя описанными веществами катеху содержитъ еще другія, образующіяся частью во время вегетаціи, частью при приготовленіи катеху.

Катехуретинъ образуется при продолжительномъ кипяченіи катехина съ разведенною сѣрною кислотою, въ видѣ коричневаго осадка, безъ одновременнаго образованія сахара. По Kraut'y и v. Delden'y онъ имѣетъ формулу $C_{12}H_{10}O_4$, по Rochleder'y — одинаковую съ катехиномъ.

Оксикатехуретинъ $C_{14}H_{12}O_6$ (Loewe), катехуретингидратъ $C_{13}H_{10}O_5 + {}^1/_2 H_2O$ (Loewe), мимотанниретинъ, кверцетинъ.

Количество золы въ чистомъ товарѣ какъ катеху, такъ и гамбира навѣрное не доходитъ до 6%, такъ что въ этомъ отношеніи требованіе фармакопеи легко исполнимо; по Trimble хорошіе сорта катеху рѣдко даютъ больше 2,3%, а гамбиръ — 4,7% золы; болѣе высокія цифры имѣютъ причиною небрежное приготовленіе или въ крайнихъ случаяхъ (14, 17, 18—60%) умышленное прибавленіе легковѣсной земли.

Разница между катеху и гамбиромъ заключается, главнымъ образомъ, въ томъ, что, вѣроятно вслѣдствіе бо́льшей тщательности при

приготовленіи, количество катехина въ гамбирѣ бо́льшее, чѣмъ въ катеху, въ которомъ, какъ полагается, вслѣдствіе сильнаго нагрѣванія при приготовленіи часть катехина превращена въ катеху-дубильную кислоту.

По Trimble, содержали по 3 сорта двухъ видовъ:

	КАТЕХУ			ГАМБИРЪ		
	1	2	3	1	2	3
катехина	2,80	1,70	10,50	12,64	7,76	19,76
катехудубильной кислоты	31,94	33,54	25,50	33,34	47,18	45,90
сумму вяжущихъ составныхъ частей	34,74	35,24	36,20	45,98	54,94	65,66
слизи	27,40	29,01	20,50	10,13	15,20	16,05
золы	2,29	2,27	2,10	4,74	3,37	3,50
влаги	12,50	12,20	15,36	10,33	11,03	9,90
недѣйствующихъ веществъ	23,07	21,28	25,84	28,82	15,46	4,89

и, какъ видно, несмотря на катехинъ, абсолютное количество вяжущихъ составныхъ частей въ гамбирѣ больше, чѣмъ въ катеху.

Испытаніе. По словамъ нашей фармакопеи предписывается употребленіе „Пегу-катеху“, см. выше 1. a).

1) Катеху медленно растворяется въ теплой водѣ, оставляя не болѣе 15% (при 100° высушеннаго) остатка и образуетъ мутный растворъ, имѣющій кислую реакцію (отъ катеху-дубильной кислоты).

2) Въ 90%-спиртѣ растворяются 85% по вѣсу катеху. 1 g. растертаго въ порошокъ катеху вскипятятъ въ пробиркѣ нѣсколько разъ, всего съ 25 ccm. 90%-спирта и собираютъ остатокъ на взвѣшанномъ фильтрѣ, промываютъ спиртомъ и высушиваютъ. Остатокъ не долженъ превышать 0,15 g.

3) Испытаніе по отношенію къ хлорному желѣзу. 1 ч. приготовленнаго по 2) раствора разбавляется 3 ч. спирта и смѣшивается съ нѣсколькими каплями раствора хлорнаго желѣза. Окрашиваніе въ зеленый цвѣтъ указываетъ одновременно какъ на катехинъ, такъ и на катеху-дубильную кислоту; при употребленіи болѣе концентрированныхъ растворовъ катехинъ даетъ темно-зеленую жидкость и, медленно, буроватый осадокъ, который по прибавленіи щелочей дѣлается краснымъ. Окрашиваніе, производимое катеху-дубильною кислотою, опредѣляется какъ зеленовато-бурое.

4) При обращеніи катеху въ пепелъ не должно получаться болѣе 6% золы. Опредѣленіе производится лучше всего такъ, что 1 или 1,5 g. катеху обматываютъ платиновою проволокою, сжигаютъ въ концѣ пламени и взвѣшиваютъ бѣлую или сѣроватую золу (см. „составныя части“).

Для опредѣленія достоинства катеху для техническихъ цѣлей предлагается способъ Loewenthal'я (см. Acid. tannicum); при опредѣленіи же катехина дубильная кислота предварительно удаляется кожанымъ порошкомъ или клеемъ.

Примѣненіе. Въ Азіи (особенно въ Китаѣ), какъ катеху, такъ и гамбиръ служатъ для жеванія, при чемъ оба замѣняютъ иногда арековый орѣхъ; кусокъ аре-

Воскъ добывается почти во всѣхъ европейскихъ странахъ, сверхъ того ввозится изъ Америки, Африки и Остъ-Индіи. Внѣ-европейскіе сорта доставляются преимущественно другими породами пчелъ, но Apis mellifica перевезли въ 1675 г. въ сѣверную Америку, гдѣ она отлично акклиматизировалась, также ее можно найти во многихъ мѣстностяхъ Бразиліи. Изъ другихъ породъ приводимъ здѣсь слѣдующія: Apis fasciata въ Египтѣ, Apis unicolor Latr. на островахъ Isle de France и Мадагаскарѣ (даетъ будто зеленый медъ), Apis pallida въ южной Америкѣ и Вестъ-Индіи. Воскъ поступаетъ въ торговлю въ толстыхъ, круглыхъ кускахъ, отъ сосудовъ, служившихъ для его сплавленія.

Аптекарь бо́льшею частію пріобрѣтаетъ требуемый имъ воскъ отъ мелкихъ пчеловодовъ, крестьянъ окрестности. Хотя при подобныхъ обстоятельствахъ не очень слѣдуетъ опасаться фальсификаціи, но все таки и здѣсь не мѣшаетъ быть осторожнымъ.

Описаніе. Желтый пчелиный воскъ нѣсколько мягче бѣлаго воска; изломъ зернистый (въ присутствіи жира изломъ гладкій), матовый, не кристалличный; уд. вѣсъ 0,960; запахъ пріятный, какъ бы медовый, особенно при растапливаніи. Желтый воскъ плавится при 63—64°, образуя прозрачную, маслообразную, желтую жидкость. Между пальцами онъ сминается въ массу. Вкусъ слабо бальзамическій, при жеваніи онъ не долженъ приставать къ зубамъ (содержащій примѣси смолы прилипаетъ къ зубамъ). Воскъ не растворяется ни въ водѣ, ни въ холодномъ спиртѣ; въ кипящемъ безводномъ спиртѣ, взятомъ въ большомъ избыткѣ (1 : 300), воскъ растворяется, но растворъ потомъ застываетъ въ бѣлую кристаллическую массу. Если затѣмъ эту массу положить на фильтръ, то процѣживается желтоватая жидкость, которая отъ прибавленія воды слабо мутится. Въ тепломъ эѳирѣ (растворяется около половины воска), бензинѣ (растворяется при 18° около 27% воска, остатокъ имѣетъ бѣлый цвѣтъ), хлороформѣ, сѣроуглеродѣ, жирныхъ и эѳирныхъ маслахъ воскъ растворяется. При кипяченіи воска съ растворомъ углекислыхъ щелочей не образуется мыла и не выдѣляется глицерина; но первое образуется при кипяченіи воска съ крѣпкимъ растворомъ ѣдкаго кали. При сухой перегонкѣ воска сперва получается плотное, жировое вещество, потомъ жидкое масло, такъ наз. восковое масло, Oleum Cerae, состоящее главнымъ образомъ изъ смѣси пальмитиновой кислоты $C_{16}H_{32}O_2$ и мелена $C_{30}H_{60}$ и другіе продукты разложенія. Акролеина при этомъ не образуется.

Химическій составъ. Воскъ не представляетъ собою опредѣленное химическое вещество; въ немъ имѣется смѣсь различныхъ химическихъ соединеній. Его главныя составныя части слѣдующія: свободная церотиновая кислота (такъ наз. церинъ) $C_{27}H_{54}O_2$, около 20—25%. Она составляетъ часть воска, растворяющуюся въ горячемъ спиртѣ и выдѣляющуюся при охлажденіи. Затѣмъ пальмитино-мирициловый эѳиръ (такъ наз. мирицинъ) $C_{16}H_{31}.O_2.C_{30}H_{61}$, около 70—75%, нерастворимая въ спиртѣ часть и около 5% цероле́ина, который остается растореннымъ въ холодномъ спиртѣ и дѣлаетъ воскъ на ощупь жирнымъ. формула цероле́ина еще не опредѣлена съ точностью. Сверхъ того въ воскѣ находятся красящія вещества, точно еще не опредѣленныя.

Испытаніе. Къ желтому воску не должно быть примѣшано: воды, сала, смолы, стеарина, парафина, японскаго воска, муки, песку, гипса, церезина, мыла, глины, охры, сѣры, кирпичнаго порошка, свинцовой слюды, бѣлилъ, тяжелаго шпата и др. постороннихъ веществъ.

1) Содержаніе воды. На свѣжемъ изломѣ изслѣдуемаго воска не должны быть видны капли воды, изломъ долженъ имѣть видъ совершенно однообразной массы.

2) Посторонніе примѣси. Въ 10—12 ч. хлороформа или скипидара воскъ долженъ растворяться при слабомъ нагрѣваніи и давать

спирта, но по охлажденіи растворъ застываетъ въ бѣлую массу. Въ теплomъ эѳирѣ, хлороформѣ, бензинѣ, сѣроуглеродѣ, жирныхъ и эѳирныхъ маслахъ—растворяется.

Испытаніе. Чтобы придавать воску бóльшую бѣлизну, фабриканты къ нему прибавляютъ иногда винный камень, квасцы, бѣлила, шпатъ или гипсъ. Подобныя примѣси стали бы замѣтными при сплавленіи воска, осаждаясь на днѣ пробирки.—При сплавленіи также не должно образоваться пѣны на поверхности массы, отъ чрезмѣрнаго количества воды.

Къ бѣлому воску не должны быть примѣшаны парафинъ, стеаринъ, японскій воскъ и жиры.

Присутствіе жировъ опредѣляется кипяченіемъ 2—3 g. бѣлаго воска въ продолженіе 5 минутъ въ реактивной трубкѣ съ растворомъ 3 g. ѣдкаго кали въ 15 g. 90%-спирта, послѣ чего трубку опускаютъ на ½ часа въ кипящую воду, при чемъ на поверхности воска не должно плавать слоя жира (см. Cera flava).

Удѣльный вѣсъ опредѣляется по способу, описанному при желтомъ воскѣ, въ спиртѣ, уд. вѣса 0,970 (приготовленномъ изъ 2 ч. по вѣсу 90%-спирта и 7 ч. воды). Воскъ, уд. вѣсъ котораго превышаетъ указанную цифру, содержитъ примѣсь японскаго воска или стеарина.

Бѣлый воскъ не долженъ имѣть запаха, по требованію фармакопеи. Это требованіе будетъ слишкомъ строгимъ, такъ какъ воскъ, отбѣленный на солнцѣ, всегда имѣетъ незначительный прогорьклый запахъ.

Примѣненіе бѣлаго воска одинаковое съ желтымъ, но въ виду его красиваго цвѣта, онъ послѣднему иногда предпочитается, хотя часто и безъ основанія.

---

124. Cera flava.

Cera citrina s. lutea. Желтый пчелиный воскъ. Gelbes Wachs. Bienenwachs. Cire jaune. Yellow wax.

Происхожденіе и добываніе. Подъ названіемъ „воска“ подразумѣвали первоначально исключительно продуктъ, производимый пчелами. Мало-по-малу начали тѣмъ же названіемъ опредѣлять и другія вещества, имѣющія общія съ пчелинымъ воскомъ физическія свойства, какъ консистенцію, пластичность, точку плавленія, растворимость, способность смѣшиваться съ другими веществами и т. д. или могущія замѣнять послѣдній. Подобныя вещества находятся въ животномъ и растительномъ, даже въ минеральномъ царствахъ. Опредѣленнаго химическаго понятія подъ словомъ „воскъ“ не подразумѣвается; названныя воскомъ, согласно ихъ физическимъ свойствамъ, вещества въ химическомъ отношеніи очень различны между собою.

Фармакопея предписываетъ употребленіе воска, доставляемаго пчелами, Apis mellifica L. Insecta, Hymenoptera. Воскъ представляетъ продуктъ пищеваренія безполыхъ рабочихъ пчелъ, выдѣляющихъ его на переднихъ сегментахъ брюшка и примѣняющихъ для построенія „сотовыхъ ячеекъ“. Соты, находящіеся въ „ульѣ“ въ вертикальномъ положеніи, прикрѣпляются къ стѣнкамъ улья посредствомъ приготовленной пчелами особаго рода смолы (propolis, по малоросс. перча), растворимой въ спиртѣ. Осенью медъ собирается, причемъ изъ ульевъ вынимаютъ большую часть сотовъ. Послѣ удаленія меда (выжиманіемъ или при помощи центробѣжной машины), соты сплавляются въ теплой водѣ, причемъ посторонніе примѣси осаждаются на дно, а воскъ собирается на поверхности воды. Прежде чѣмъ пускать въ торговлю, его очищаютъ вторичнымъ сплавленіемъ и процѣживаніемъ.

Воскъ добывается почти во всѣхъ европейскихъ странахъ, сверхъ того ввозится изъ Америки, Африки и Остъ-Индіи. Внѣ-европейскіе сорта доставляются преимущественно другими породами пчелъ, но Apis mellifica перевезли въ 1675 г. въ сѣверную Америку, гдѣ она отлично акклиматизировалась, также ее можно найти во многихъ мѣстностяхъ Бразиліи. Изъ другихъ породъ приводимъ здѣсь слѣдующія: Apis fasciata въ Египтѣ, Apis unicolor Latr. на островахъ Isle de France и Мадагаскарѣ (даетъ будто зеленый медъ), Apis pallida въ южной Америкѣ и Вестъ-Индіи. Воскъ поступаетъ въ торговлю въ толстыхъ, круглыхъ кускахъ, отъ сосудовъ, служившихъ для его сплавленія.

Аптекарь бо́льшею частію пріобрѣтаетъ требуемый имъ воскъ отъ мелкихъ пчеловодовъ, крестьянъ окрестности. Хотя при подобныхъ обстоятельствахъ не очень слѣдуетъ опасаться фальсификаціи, но все таки и здѣсь не мѣшаетъ быть осторожнымъ.

Описаніе. Желтый пчелиный воскъ нѣсколько мягче бѣлаго воска; изломъ зернистый (въ присутствіи жира изломъ гладкій), матовый, не кристалличный; уд. вѣсъ 0,960; запахъ пріятный, какъ бы медовый, особенно при растапливаніи. Желтый воскъ плавится при 63—64°, образуя прозрачную, маслообразную, желтую жидкость. Между пальцами онъ сминается въ массу. Вкусъ слабо бальзамическій, при жеваніи онъ не долженъ приставать къ зубамъ (содержащій примѣси смолы прилипаетъ къ зубамъ). Воскъ не растворяется ни въ водѣ, ни въ холодномъ спиртѣ; въ кипящемъ безводномъ спиртѣ, взятомъ въ большомъ избыткѣ (1 : 300), воскъ растворяется, но растворъ потомъ застываетъ въ бѣлую кристаллическую массу. Если затѣмъ эту массу положить на фильтръ, то процѣживается желтоватая жидкость, которая отъ прибавленія воды слабо мутится. Въ тепломъ эѳирѣ (растворяется около половины воска), бензинѣ (растворяется при 18° около 27% воска, остатокъ имѣетъ бѣлый цвѣтъ), хлороформѣ, сѣроуглеродѣ, жирныхъ и эѳирныхъ маслахъ воскъ растворяется. При кипяченіи воска съ растворомъ углекислыхъ щелочей не образуется мыла и не выдѣляется глицерина; но первое образуется при кипяченіи воска съ крѣпкимъ растворомъ ѣдкаго кали. При сухой перегонкѣ воска сперва получается плотное, жировое вещество, потомъ жидкое масло, такъ наз. восковое масло, Oleum Cerae, состоящее главнымъ образомъ изъ смѣси пальмитиновой кислоты $C_{16}H_{32}O_2$ и мелена $C_{30}H_{60}$ и другіе продукты разложенія. Акролеина при этомъ не образуется.

Химическій составъ. Воскъ не представляетъ собою опредѣленное химическое вещество; въ немъ имѣется смѣсь различныхъ химическихъ соединеній. Его главныя составныя части слѣдующія: свободная церотиновая кислота (такъ наз. церинъ) $C_{27}H_{54}O_2$, около 20—25%. Она составляетъ часть воска, растворяющуюся въ горячемъ спиртѣ и выдѣляющуюся при охлажденіи. Затѣмъ пальмитиномирициловый эѳиръ (такъ наз. мирицинъ) $C_{16}H_{31}.O_2.C_{30}H_{61}$, около 70—75%, нерастворимая въ спиртѣ часть и около 5% цероленина, который остается растворенным въ холодномъ спиртѣ и дѣлаетъ воскъ на ощупь жирнымъ. формула цероленина еще не опредѣлена съ точностью. Сверхъ того въ воскѣ находятся красящія вещества, точно еще не опредѣленныя.

Испытаніе. Къ желтому воску не должно быть примѣшано: вода, сала, смолы, стеарина, парафина, японскаго воска, муки, песку, гипса, церезина, мыла, глины, охры, сѣры, кирпичнаго порошка, свинцовой слюды, бѣлилъ, тяжелаго шпата и др. постороннихъ веществъ.

1) Содержаніе воды. На свѣжемъ изломѣ изслѣдуемаго воска не должны быть видны капли воды, изломъ долженъ имѣть видъ совершенно однообразной массы.

2) Постороннія примѣси. Въ 10—12 ч. хлороформа и скипидара воскъ долженъ растворяться при слабомъ нагрѣваніи и дава-

(желтаго или бѣлаго) имѣетъ опредѣленіе кислотнаго числа, эѳирнаго числа и числа отношенія по Köttstorffer-Hübl'ю.

3 — 4 g. воска обливаютъ въ эрленмейеровской колбочкѣ, покрытой воронкою, 20 ccm. 95%-спирта и нагрѣваютъ въ водяной банѣ до кипѣнія. По прибавленіи нѣсколькихъ капель раствора фенолфталеина титруютъ кипящую смѣсь при сильномъ взбалтываніи спиртнымъ растворомъ ѣдкаго кали ($^1/_2$-нормальнымъ; титръ послѣдняго установляется каждый разъ передъ употребленіемъ къ нормальной соляной кислотѣ) до краснаго окрашиванія, болѣе не исчезающаго. Израсходованные такимъ образомъ для насыщенія свободныхъ восковыхъ кислотъ въ 1 g. воска миллиграммы KOH называются кислотнымъ числомъ.

По окончаніи описаннаго опредѣленія прибавляютъ къ смѣси еще 20 ccm. вышеупомянутаго нормальнаго спиртнаго раствора ѣдкаго кали, нагрѣваютъ, для омыливанія находящихся въ воскѣ сложныхъ эѳировъ, добавляя испарившійся спиртъ, въ водяной банѣ $^3/_4$ или 1 часъ и опредѣляютъ избытокъ KOH въ кипящей смѣси, при сильномъ взбалтываніи, титрованіемъ $^1/_2$-нормальной соляной кислотою (до исчезновенія красной окраски). Израсходованное для омыливанія 1 g. воска количество миллиграммовъ KOH называютъ эѳирнымъ числомъ. (См. также стр. 234).

Кислотное число (19 — 21) и эѳирное число (73 — 76) въ чистомъ, хорошемъ пчелиномъ воскѣ относятся какъ 1 : 3,6 до 1 : 3,8, въ среднемъ 1 : 3,75, между тѣмъ, какъ отношеніе это совершенно другое при жирахъ и другихъ веществахъ, служащихъ для фальсификаціи воска:

	Кислотное число.	Эѳирное число.	Отношеніе.	Число омыливанія.
японскій воскъ	20	200	1 : 10	220
карнаубскій воскъ	4	75	1 : 19	79
бычачье сало	4	176	1 : 44	180
стеариновая кислота	195	0	195 : 0	195
смола	110	1,6	1 : 0,015	111,6
парафинъ, церезинъ	0	0	0	0
желтый воскъ	20	75	1 : 3,75	95
бѣлый воскъ (отбѣленный хим. путемъ)	22—24	74,5—76,5		
„ „ („ на солнцѣ)	20	75	1 : 3,75	

Если при изслѣдованіи желтаго пчелинаго воска получаются кислотныя числа: 19—21, эѳирныя числа 73—76, числа омыливанія (= сумма кислотнаго и эѳирнаго чиселъ): 92—97, отношеніе 1 : 3,6—1 : 3,8, то воскъ, разумѣется, при нормальныхъ физическихъ свойствахъ (точка плавленія, уд. вѣсъ), можно считать чистымъ.

Если число омыливанія ниже 92, но число отношенія вѣрное, то къ воску прибавлено индифферентное вещество (парафинъ, церезинъ).

Если число отношенія выше 1:3,8, то можно предполагать примѣсь жира, карнаубскаго или японскаго воска. Если кислотное число при этомъ очень низкое, то можетъ отсутствовать японскій воскъ и болѣе вѣроятнымъ является присутствіе карнаубскаго воска или жира.

Если число отношенія ниже 1 : 3,6, то слѣдуетъ предполагать присутствіе стеариновой кислоты или смолы.

Для опредѣленія сосновой смолы рекомендуется указанный Donath'омъ способъ, видоизмѣненный E. Schmidt'омъ, основанный на образованіи изъ смолы нитродериватовъ.

5 g. изслѣдуемаго воска нагрѣваютъ съ 20 — 25 g. простой азотной кислоты (уд. в. 1,32 — 1,33) въ колбочкѣ до кипѣнія, которое продолжается одну минуту. Затѣмъ прибавляютъ къ смѣси равное количество холодной воды и наконецъ при взбалтываніи столько амміака, пока не будетъ ощущаться ясный запахъ послѣдняго. Если воскъ былъ чистъ, то слитая съ выдѣлившагося воска жидкость имѣетъ желтый цвѣтъ, но въ присутствіи сосновой смолы, вслѣдствіе образованія нитропро-

дуктовъ, она получаетъ болѣе или менѣе интенсивную бурокрасную окраску (даже въ присутствіи 1—2% смолы). Для провѣрки проба повторяется съ завѣдомо чистымъ воскомъ. (Подробное изслѣдованіе воска см. И. Антушевичъ. Методы изслѣдованія пчелинаго воска. Фармацевтъ, 1893, № 1 ff.).

Подмѣси къ пчелиному воску. Какъ видно изъ выше указанныхъ пробъ, пчединый воскъ подвергается различнымъ фальсификаціямъ; главнѣйшія вещества, служащія для упомянутой цѣли, мы приводимъ въ слѣдующемъ:

Озокеритъ или минеральный воскъ, самородный параффинъ (см. Paraffinum solidum), добываемый въ Карпатахъ около Велички и Бохніи. Сырой озокеритъ очищается сплавленіемъ и извлеченіемъ. Онъ служитъ для приготовленія церезина, причемъ его обрабатываютъ сѣрною кислотою, обезцвѣчиваютъ животнымъ углемъ и фильтруютъ. (Церезинъ, въ свою очередь, часто фальсифицируется японскимъ или карнаубскимъ воскомъ).

Параффинъ (см. № 500).

Японскій воскъ добывается выжиманіемъ и вывариваніемъ твердыхъ плодовъ растущаго въ Японіи восковаго дерева Rhus succedanea и Rhus vernicifera. D. C. Онъ поступаетъ въ торговлю въ видѣ свѣтло-желтыхъ или бѣлыхъ пластинокъ и состоитъ изъ пальмитина, свободной пальмитиновой кислоты, стеарина и арахина. Отличается отъ настоящихъ восковъ тѣмъ, что даетъ до 10% глицерина. Ѣдкое кали его легко омыливаетъ; насыщенные растворы буры или соды и амміакъ его превращаютъ въ эмульсію, отчасти омыливая, при кипяченіи или продолжительномъ нагрѣваніи въ водяной банѣ.

Китайскій воскъ, Pe-la, Pehla, Cera chinensis представляетъ продуктъ дѣятельности насѣкомаго—Coccus ceriferus или Coccus Pe-la—на молодыхъ побѣгахъ растущаго въ южномъ Китаѣ Fraxinus chinensis и японской бирючины: Ligustrum Ibota Sib. Онъ образуетъ бѣлую или желтоватую, кристаллическую массу, напоминающую спермацетъ и состоящую, главнымъ образомъ, изъ церотино-цериловаго эѳира. Въ Европу рѣдко привозится.

Карнаубскій воскъ выдѣляется на поверхности молодыхъ листьевъ растущей въ бразильскихъ провинціяхъ Ceará, Rio grande del Norte, Piauhy и пр. пальмы, Corypha cerifera или Copernicia cerifera. Онъ образуетъ грязно-зеленоватую, хрупкую массу и состоитъ изъ церотино-цериловаго эѳира, свободной церотиновой кислоты и мирициловаго спирта.

Сосновая смола, Resina Pini (см. № 559).

Sebum bovinum (см. № 588).

Мѣлъ, глина, охра, сѣра, кирпичный порошокъ, свинцовая слюда, бѣлила, тяжелый шпатъ, мука сдѣлаются замѣтными при сплавленіи воска.

Сохраненіе. Особыя мѣры предосторожности, необходимыя при покупкѣ воска, были приведены уже выше. При сохраненіи, въ матеріальной комнатѣ, въ деревянномъ ящикѣ, воскъ теряетъ 4—8% вѣса, что слѣдуетъ принимать къ свѣдѣнію при опредѣленіи цѣны воска.

Примѣненіе. Воскъ находитъ примѣненіе, равно какъ жиры, иногда какъ обволакивающее, успокаивающее средство въ видѣ эмульсій (для чего берутъ преимущественно, какъ лучшій, желтый воскъ, дающій также бѣлую эмульсію). Затѣмъ онъ образуетъ составную часть мазей и пластырей. Употребляемый въ фармаціи воскъ обязательно профильтровывается сквозь пропускную бумагу въ паровой воронкѣ. Для техническихъ цѣлей онъ много употребляется, особенно для приготовленія церковныхъ свѣчей. Такъ какъ для послѣднихъ цѣлей предписывается обязательно пчелиный воскъ, то очень легко можетъ въ этомъ отношеніи потребоваться знаніе аптекаря въ изслѣдованіи воска.

Emulsio Cerae приготовляется слѣдующимъ образомъ: Rp. Cerae flavae 10 g., Gummi arab. q. s., Aquae destill. 100 g., Sirup. flor. Aurant. 20 g. M. f. emulsio. Въ ступкѣ нагрѣваютъ 10 g. воска и 10 g. Gummi arab. до сплавленія воска. Затѣмъ растираютъ воскъ и камедь и прибавляютъ сразу 15—16 g. кипящей воды, продолжая растираніе, безостановочно, пока масса не остынетъ до 35 — 40°; послѣ этого прибавляютъ небольшими порціями остальную воду.

(желтаго или бѣлаго) имѣетъ опредѣленіе кислотнаго числа, эѳирнаго числа и числа отношенія по Köttstorffer-Hübl'ю.

3 — 4 g. воска обливаютъ въ эрленмейеровской колбочкѣ, покрытой воронкою, 20 ccm. 95%-спирта и нагрѣваютъ въ водяной банѣ до кипѣнія. По прибавленіи нѣсколькихъ капель раствора фенолфталеина титруютъ кипящую смѣсь при сильномъ взбалтываніи спиртнымъ растворомъ ѣдкаго кали ($^1/_2$-нормальнымъ; титръ послѣдняго установляется каждый разъ передъ употребленіемъ къ нормальной соляной кислотѣ) до краснаго окрашиванія, болѣе не исчезающаго. Израсходованные такимъ образомъ для насыщенія свободныхъ восковыхъ кислотъ въ 1 g. воска миллиграммы KOH называются кислотнымъ числомъ.

По окончаніи описаннаго опредѣленія прибавляютъ къ смѣси еще 20 ccm. вышеупомянутаго нормальнаго спиртнаго раствора ѣдкаго кали, нагрѣваютъ, для омыливанія находящихся въ воскѣ сложныхъ эѳировъ, добавляя испарившійся спиртъ, въ водяной банѣ $^3/_4$ или 1 часъ и опредѣляютъ избытокъ KOH въ кипящей смѣси, при сильномъ взбалтываніи, титрованіемъ $^1/_2$-нормальной соляной кислотою (до исчезновенія красной окраски). Израсходованное для омыливанія 1 g. воска количество миллиграммовъ KOH называютъ эѳирнымъ числомъ. (См. также стр. 234).

Кислотное число (19 — 21) и эѳирное число (73 — 76) въ чистомъ, хорошемъ пчелиномъ воскѣ относятся какъ 1 : 3,6 до 1 : 3,8, въ среднемъ 1 : 3,75, между тѣмъ, какъ отношеніе это совершенно другое при жирахъ и другихъ веществахъ, служащихъ для фальсификаціи воска:

	Кислотное число.	Эѳирное число.	Отношеніе.	Число омыливанія.
японскій воскъ	20	200	1 : 10	220
карнаубскій воскъ	4	75	1 : 19	79
бычачье сало	4	176	1 : 44	180
стеариновая кислота	195	0	195 : 0	195
смола	110	1,6	1 : 0,015	111,6
парафинъ, церезинъ	0	0	0	0
желтый воскъ	20	75	1 : 3,75	95
бѣлый воскъ (отбѣленный хим. путемъ)	22—24	74,5—76,5		
„ „ („ на солнцѣ)	20	75	1 : 3,75	

Если при изслѣдованіи желтаго пчелинаго воска получаются кислотныя числа: 19—21, эѳирныя числа 73—76, числа омыливанія (= сумма кислотнаго и эѳирнаго чиселъ): 92—97, отношеніе 1 : 3,6—1 : 3,8, то воскъ, разумѣется, при нормальныхъ физическихъ свойствахъ (точка плавленія, уд. вѣсъ), можно считать чистымъ.

Если число омыливанія ниже 92, но число отношенія вѣрное, то къ воску прибавлено индифферентное вещество (парафинъ, церезинъ).

Если число отношенія выше 1:3,8, то можно предполагать примѣсь жира, карнаубскаго или японскаго воска. Если кислотное число при этомъ очень низкое, то можетъ отсутствовать японскій воскъ и болѣе вѣроятнымъ является присутствіе карнаубскаго воска или жира.

Если число отношенія ниже 1 : 3,6, то слѣдуетъ предполагать присутствіе стеариновой кислоты или смолы.

Для опредѣленія сосновой смолы рекомендуется указанный Donath'омъ способъ, видоизмѣненный E. Schmidt'омъ, основанный на образованіи изъ смолы нитродериватовъ.

5 g. изслѣдуемаго воска нагрѣваютъ съ 20 — 25 g. простой азотной кислоты (уд. в. 1,32 — 1,33) въ колбочкѣ до кипѣнія, которое продолжается одну минуту. Затѣмъ прибавляютъ къ смѣси равное количество холодной воды и наконецъ при взбалтываніи столько амміака, пока не будетъ ощущаться ясный запахъ послѣдняго. Если воскъ былъ чистъ, то слитая съ выдѣлившагося воска жидкость имѣетъ желтый цвѣтъ, но въ присутствіи сосновой смолы, вслѣдствіе образованія нитропро-

дуктовъ, она получаетъ болѣе или менѣе интенсивную бурокрасную окраску (даже въ присутствіи 1—2% смолы). Для провѣрки проба повторяется съ завѣдомо чистымъ воскомъ. (Подробное изслѣдованіе воска см. И. Антушевичъ. Методы изслѣдованія пчелинаго воска. Фармацевтъ, 1893, № 1 ff.).

Подмѣси къ пчелиному воску. Какъ видно изъ выше указанныхъ пробъ, пчелиный воскъ подвергается различнымъ фальсификаціямъ; главнѣйшія вещества, служащія для упомянутой цѣли, мы приводимъ въ слѣдующемъ:

Озокеритъ или минеральный воскъ, самородный парафинъ (см. Paraffinum solidum), добываемый въ Карпатахъ около Велички и Бохніи. Сырой озокеритъ очищается сплавленіемъ и извлеченіемъ. Онъ служитъ для приготовленія церезина, причемъ его обрабатываютъ сѣрною кислотою, обезцвѣчиваютъ животнымъ углемъ и фильтруютъ. (Церезинъ, въ свою очередь, часто фальсифицируется японскимъ или карнаубскимъ воскомъ).

Парафинъ (см. № 500).

Японскій воскъ добывается выжиманіемъ и вывариваніемъ твердыхъ плодовъ растущаго въ Японіи восковаго дерева Rhus succedanea и Rhus vernicifera. D. C. Онъ поступаетъ въ торговлю въ видѣ свѣтло-желтыхъ или бѣлыхъ пластинокъ и состоитъ изъ пальмитина, свободной пальмитиновой кислоты, стеарина и арахина. Отличается отъ настоящихъ восковъ тѣмъ, что даетъ до 10% глицерина. Ѣдкое кали его легко омыливаетъ; насыщенные растворы буры или соды и амміакъ его превращаютъ въ эмульсію, отчасти омыливая, при кипяченіи или продолжительномъ нагрѣваніи въ водяной банѣ.

Китайскій воскъ, Pe-la, Pehla, Cera chinensis представляетъ продуктъ дѣятельности насѣкомаго—Coccus ceriferus или Coccus Pe-la—на молодыхъ побѣгахъ растущаго въ южномъ Китаѣ Fraxinus chinensis и японской бирючины: Ligustrum Ibota. Sib. Онъ образуетъ бѣлую или желтоватую, кристаллическую массу, напоминающую спермацетъ и состоящую, главнымъ образомъ, изъ церотино-цериловаго эоира. Въ Европу рѣдко привозится.

Карнаубскій воскъ выдѣляется на поверхности молодыхъ листьевъ растущей въ бразильскихъ провинціяхъ Ceará, Rio grande del Norte, Piauhy и пр. пальмы, Corypha cerifera или Copernicia cerifera. Онъ образуетъ грязно-зеленоватую, хрупкую массу и состоитъ изъ церотино-цериловаго эоира, свободной церотиновой кислоты и мирицилового спирта.

Сосновая смола, Resina Pini (см. № 559).

Sebum bovinum (см. № 588).

Мѣлъ, глина, охра, сѣра, кирпичный порошокъ, свинцовая слюда, бѣлила, тяжелый шпатъ, мука сдѣлаются замѣтными при сплавленіи воска.

Сохраненіе. Особыя мѣры предосторожности, необходимыя при покупкѣ воска, были приведены уже выше. При сохраненіи, въ матеріальной комнатѣ, въ деревянномъ ящикѣ, воскъ теряетъ 4—8% вѣса, что слѣдуетъ принимать къ свѣдѣнію при опредѣленіи цѣны воска.

Примѣненіе. Воскъ находитъ примѣненіе, равно какъ жиры, иногда какъ обволакивающее, успокаивающее средство въ видѣ эмульсій (для чего берутъ преимущественно, какъ лучшій, желтый воскъ, дающій также бѣлую эмульсію). Затѣмъ онъ образуетъ составную часть мазей и пластырей. Употребляемый въ фармаціи воскъ обязательно профильтровывается сквозь пропускную бумагу въ паровой воронкѣ. Для техническихъ цѣлей онъ много употребляется, особенно для приготовленія церковныхъ свѣчей. Такъ какъ для послѣднихъ цѣлей предписывается обязательно пчелиный воскъ, то очень легко можетъ въ этомъ отношеніи потребоваться знаніе аптекаря въ изслѣдованіи воска.

Emulsio Cerae приготовляется слѣдующимъ образомъ: Rp. Cerae flavae 10 g., Gummi arab. q. s., Aquae destill. 100 g., Sirup. flor. Aurant. 20 g. M. f. emulsio. Въ ступкѣ нагрѣваютъ 10 g. воска и 10 g. Gummi arab. до сплавленія воска. Затѣмъ растираютъ воскъ и камедь и прибавляютъ сразу 15—16 g. кипящей воды, продолжая растираніе, безостановочно, пока масса не остынетъ до 35—40°; послѣ этого прибавляютъ небольшими порціями остальную воду.

125. Cetaceum.

Spermaceti. Album Ceti. Ambra alba. Succinum marinum. Спермацетъ. Жиръ кашалота. Walrat. Blanc de baleine. Cétine.

Исторія. Въ древніе и средніе вѣка спермацетъ считали за сѣмя кашалота (Sperma Ceti) и думали, что его находятъ плавающимъ на поверхности моря. Schurtz'y въ 17 столѣліи уже было извѣстно добываніе спермацета выкристаллизовываніемъ изъ остывшаго жира, онъ же сообщаетъ, что спермацетъ получается изъ мозга китовъ.

Происхожденіе и добываніе. Спермацетъ доставляется различными морскими рыбовидными млекопитающими, принадлежащимъ къ видамъ Catodon и Physeter, преимущественно Catodon (Physeter) macrocephalus Gray, Mammalia, Cetacea, кашалотъ (Potwal, Potfisch нѣмцевъ, Sperm-wale англичанъ). У этихъ животныхъ спермацетъ находится въ двухъ особыхъ, 1—2 m. высокихъ вмѣстилищахъ, лежащихъ въ большой полости между мордою и верхней части черепа подъ наружной головной кожей, покрытый толстымъ слоемъ жира и окруженный толстымъ сухожильнымъ растяженіемъ. Другое, наполненное спермацетомъ вмѣстилище тянется отъ головы до хвоста, мало-по-малу съуживаясь. Содержимое этихъ полостей и вмѣстилищъ состоитъ изъ желтоватой, жидкой массы, раздѣлющейся на воздухѣ на жидкую часть, такъ наз. спермацетовое масло, и твердую—собственно спермацетъ, составляющій около $^1/_4$ всей массы. Одинъ кашалотъ даетъ до 5,000 kg. спермацета. Спермацетъ очищается отъ масла сперва отцѣживаніемъ, затѣмъ выжиманіемъ въ гидравлическихъ прессахъ и вываривается сперва водою для освобожденія отъ постороннихъ веществъ, а затѣмъ слабымъ растворомъ поташа для омыливанія послѣднихъ слѣдовъ спермацетоваго масла. Очищенный спермацетъ сплавляется въ чанахъ посредствомъ паровъ и разливается въ оловянныя формы, въ которыхъ онъ застываетъ. Онъ добывается преимущественно въ Нью-Іоркѣ и поступаетъ въ продажу упакованный въ ящики.

Описаніе. Спермацетъ имѣетъ видъ листовато-кристаллической, плотной, довольно хрупкой, бѣлой, жировой массы, просвѣчивающей въ тонкихъ слояхъ. Онъ имѣетъ перламутовый блескъ, чертится ногтемъ, на ощупь жиренъ, безъ запаха. Уд. вѣсъ 0,943 (по Dieterich'y 0,940—0,950 до 0,960); плавится при 45—50° (по Rüdorff'y при 43,5—44,1°), образуя безцвѣтную, прозрачную жидкость; горитъ, посредствомъ фитиля, яркимъ пламенемъ. Число омыливанія 108,1. При медленномъ нагрѣваніи до 360° спермацетъ перегоняется безъ разложенія. При треніи имъ бумаги на послѣдней не остается жирнаго пятна. Въ водѣ не растворяется, растворяется въ 50 ч. кипящаго 95%-спирта, изъ котораго, по охлажденіи, почти весь выдѣляется въ видѣ блестящихъ чешуекъ. Если затѣмъ жидкость процѣдить и къ ней прибавить воды, то образуется лишь мутность. Спермацетъ растворяется въ жирныхъ и эѳирныхъ маслахъ при нагрѣваніи, но по охлажденіи большая часть опять выдѣляется. Совершенно растворяется въ эѳирѣ, бензолѣ, хлороформѣ, нефтяномъ эѳирѣ и сѣроуглеродѣ. — На воздухѣ спермацетъ со временемъ желтѣетъ, горькнетъ и принимаетъ непріятный за-

127. Charta sinapina.

Charta sinapinata s. sinapisata s. Sinapis. Горчичная бумага. Senfpapier. Moutarde en feuilles. Mustard-paper.

Исторія. Изобрѣтателемъ горчичной бумаги въ теперешней ея формѣ слѣдуетъ считать Rigollot'a въ Парижѣ, хотя уже до него Boggio приготовлялъ продуктъ намазываніемъ на бумагу горчичной муки, содержащей еще масло и смѣшанной съ растворомъ декстрина.

Приготовленіе. Послѣднее производится фабричнымъ путемъ. Чтобы бумага была дѣйствительна и не портилась, необходимо горчичную муку предварительно освободить отъ масла.

Не очень мелкій порошокъ черной горчицы освобождается возможно тщательно отъ масла, сперва выжиманіемъ при 24—28°, затѣмъ извлеченіемъ нефтянымъ эѳиромъ или бензиномъ или сѣроуглеродомъ.

Затѣмъ смазываютъ бѣлую, крѣпкую, клеенную бумагу съ одной стороны растворомъ 5 ч. каучука и 1 ч. канифоли въ 100 ч. бензина или сѣроуглерода и тотчасъ же обсыпаютъ при помощи сита тонкимъ слоемъ приготовленнаго выше указаннымъ способомъ порошка горчицы, покрываютъ послѣднюю листомъ парафиновой бумаги, выравниваютъ и вдавливаютъ порошокъ въ растворъ каучука осторожнымъ нажиманіемъ (при помощи валка). Готовая бумага разрѣзывается въ листочки установленной величины, которые помѣщаются въ бумажныя или жестяныя коробки. На бумагѣ обыкновенно напечатанъ уже раньше способъ употребленія.

Свойства. Листочки горчичной бумаги имѣютъ длину отъ 10—12 cm., ширину отъ 8—9 cm. и состоятъ, кромѣ бумаги, изъ слоя горчичной массы толщиною въ 0,7 mm.

При покупкѣ надо требовать, чтобы порошокъ не отваливался отъ бумаги и не имѣлъ прогорьклый запахъ. При смачиваніи горчичной бумаги водою, вскорѣ долженъ развиваться сильный запахъ эѳирнаго горчичнаго масла.

Отъ хорошей горчичной бумаги E. Dieterich требуетъ, чтобы соскобленная съ ней горчичная мука содержала не менѣе 1% эѳирнаго горчичнаго масла.

Опредѣленіе послѣдняго производится слѣдующимъ образомъ, при чемъ надо замѣтить, что не только количество эѳирнаго масла, но и время, потребное для образованія послѣдняго, должно быть принято къ свѣдѣнію.

Листъ горчичной бумаги извѣстной величины съ извѣстнымъ содержаніемъ горчичной муки (не менѣе 1,5 g.) разрѣзываютъ въ 20—30 полосъ, обливаютъ въ перегонной колбочкѣ 50 ccm. воды 20—25° C., даютъ послѣдней дѣйствовать въ продолженіе 10 минутъ, при этомъ слегка взбалтывая, и прибавляютъ, если не желаютъ опредѣлить все количество горчичнаго масла, а прекратить образованіе послѣдняго, 5 ccm. спирта. Чтобы препятствовать сильному образованію пѣны при нагрѣваніи, прибавляютъ къ жидкости 2 g. прованскаго масла, соединяютъ колбочку съ холодильникомъ Либиха, представляютъ какъ пріемникъ колбочку въ 100 ccm.,

содержащую 10 ccm. раствора ѣдкаго амміака и перегоняютъ 25—30 ccm. Послѣ разбавленія перегона водою до 100 ccm. прибавляютъ растворъ азотносеребряной соли въ незначительномъ избыткѣ, собираютъ черезъ 12—24 часовъ образовавшійся осадокъ на взвѣшанномъ фильтрѣ, промываютъ и просушиваютъ при 100°. Вѣсъ сѣрнистаго серебра, умноженный на 0,4301, указываетъ на количество присутствующаго горчичнаго масла.

Сохраненіе. Горчичная бумага сохраняется, лучше всего, въ жестяныхъ ящикахъ или коробкахъ въ сухомъ, но не очень тепломъ мѣстѣ.

Примѣненіе. Листъ горчичной бумаги или часть послѣдней погружаютъ на нѣсколько секундъ въ воду при обыкновенной температурѣ и затѣмъ прижимаютъ къ соотвѣтственному мѣсту кожи; иногда ее прикрѣпляютъ, перевязывая платкомъ.—Горчичное полотно, представляющее въ техническомъ отношеніи усовершенствованіе горчичной бумаги, не было въ состояніи вытѣснить послѣднюю изъ употребленія.

Горчичная бумага — раздражающее средство. У лицъ съ очень нѣжною кожею ей не даютъ дѣйствовать слишкомъ продолжительное время.

---

*128. Chininum arsenicosum.

Arseniis Chinini. Мышьяковистохинная соль. Мышьяковистокислый хининъ. Arsenigsaures Chinin. Arsénite de quinine. Arsenite of quinia.

Эта соль не можетъ быть приготовляема насыщеніемъ мышьяковистой кислоты хининомъ. Она получается взаимнымъ разложеніемъ эквивалентныхъ количествъ мышьяковистокислаго серебра и хлористоводороднаго хинина въ присутствіи 70%-спирта. Изъ раствора удаляютъ хлористое серебро и подвергаютъ первый добровольному испаренію, при чемъ получаются кристаллы мышьяковистокислаго хинина. Chininum arsenicosum торговли часто состоитъ изъ простой смѣси мышьяковистой кислоты съ хининомъ.

Свойства. Кристаллическій, бѣлый порошокъ, трудно растворимый въ холодной, легче—въ кипящей водѣ (150 ч.), растворяется въ 15 ч. спирта, 25 ч. эѳира и 8 ч. хлороформа. При накаливаніи на платиновой пластинкѣ ощущается чесночный запахъ (мышьяка) и соль сгараетъ безъ остатка.—Растворъ азотносеребряной соли, прибавляемый къ спиртному раствору препарата, образуетъ желтый осадокъ, растворимый въ азотной кислотѣ (мышьяковистосеребряная соль $Ag_3 As O_3$).—Подкисленный сѣрною кислотою растворъ соли флуоресцируетъ голубымъ цвѣтомъ.—Подробности реакцій на хининъ см. Chininum sulfuricum № 133. Мышьяковистохинная соль содержитъ 83,1% хинина, 10,8% мышьяковистой кислоты и 6,1% воды.—Ея формула $= (C_{20} H_{24} N_2 O_2)_3 . H_3 As O_3 + 4 H_2 O$. Частичный вѣсъ = 1170.

Испытаніе. 0,2 g. испытуемой соли растворяютъ въ 5 ccm. спирта, прибавляютъ каплю раствора азотносеребряной соли и 5 капель азотной кислоты, при чемъ желтый осадокъ долженъ растворяться, не оставляя мутности. (Муть зависѣла бы отъ присутствія солянокислаго хинина).

127. Charta sinapina.

Charta sinapinata s. sinapisata s. Sinapis. Горчичная бумага. Senfpapier. Moutarde en feuilles. Mustard-paper.

Исторія. Изобрѣтателемъ горчичной бумаги въ теперешней ея формѣ слѣдуетъ считать Rigollot'a въ Парижѣ, хотя уже до него Boggio приготовлялъ продуктъ намазываніемъ на бумагу горчичной муки, содержащей еще масло и смѣшанной съ растворомъ декстрина.

Приготовленіе. Послѣднее производится фабричнымъ путемъ. Чтобы бумага была дѣйствительна и не портилась, необходимо горчичную муку предварительно освободить отъ масла.

Не очень мелкій порошокъ черной горчицы освобождается возможно тщательно отъ масла, сперва выжиманіемъ при 24—28°, затѣмъ извлеченіемъ нефтянымъ эѳиромъ или бензиномъ или сѣроуглеродомъ.

Затѣмъ смазываютъ бѣлую, крѣпкую, клеенную бумагу съ одной стороны растворомъ 5 ч. каучука и 1 ч. канифоли въ 100 ч. бензина или сѣроуглерода и тотчасъ же обсыпаютъ при помощи сита тонкимъ слоемъ приготовленнаго выше указаннымъ способомъ порошка горчицы, покрываютъ послѣднюю листомъ параффиновой бумаги, выравниваютъ и вдавливаютъ порошокъ въ растворъ каучука осторожнымъ нажиманіемъ (при помощи валка). Готовая бумага разрѣзывается въ листочки установленной величины, которые помѣщаются въ бумажныя или жестяныя коробки. На бумагѣ обыкновенно напечатанъ уже раньше способъ употребленія.

Свойства. Листочки горчичной бумаги имѣютъ длину отъ 10—12 cm., ширину отъ 8—9 cm. и состоятъ, кромѣ бумаги, изъ слоя горчичной массы толщиною въ 0,7 mm.

При покупкѣ надо требовать, чтобы порошокъ не отваливался отъ бумаги и не имѣлъ прогорьклый запахъ. При смачиваніи горчичной бумаги водою, вскорѣ долженъ развиваться сильный запахъ эѳирнаго горчичнаго масла.

Отъ хорошей горчичной бумаги E. Dieterich требуетъ, чтобы соскобленная съ ней горчичная мука содержала не менѣе 1% эѳирнаго горчичнаго масла.

Опредѣленіе послѣдняго производится слѣдующимъ образомъ, причемъ надо замѣтить, что не только количество эѳирнаго масла, но и время, потребное для образованія послѣдняго, должно быть принято къ свѣдѣнію.

Листъ горчичной бумаги извѣстной величины съ извѣстнымъ содержаніемъ горчичной муки (не менѣе 1,5 g.) разрѣзываютъ въ 20—30 полосъ, обливаютъ въ перегонной колбочкѣ 50 ccm. воды 20—25° C., даютъ послѣдней дѣйствовать въ продолженіе 10 минутъ, при этомъ слегка взбалтывая, и прибавляютъ, если не желаютъ опредѣлить все количество горчичнаго масла, а прекратить образованіе послѣдняго, 5 ccm. спирта. Чтобы препятствовать сильному образованію пѣны при нагрѣваніи, прибавляютъ къ жидкости 2 g. прованскаго масла, соединяютъ колбочку съ холодильникомъ Либиха, представляютъ какъ пріемникъ колбочку въ 100 ccm.,

паратѣ лимонножелѣзная соль не представляетъ соли чистой окиси желѣза, а смѣсь окиси съ закисью желѣза. Подкисленный соляною кислотою водный растворъ даетъ по этому синіе осадки какъ съ желтою, такъ и съ красною кровяною солями.

Англійская фармакопея предписываетъ лимонножелѣзную соль съ лимоннокислымъ хининомъ, содержащую еще лимонноамміачную соль; этотъ препаратъ отличается отъ нашего зеленоватожелтымъ цвѣтомъ. (Chininum ferro-citricum ammoniatum).

Испытаніе. 0,5 g. соли растворяютъ въ 50 ccm. перегнанной воды. Получается прозрачный растворъ, который подкисляется соляною кислотою:

1) 10 ccm. этого раствора даютъ съ растворомъ желтой кровяной соли синій осадокъ (присутствіе соли окиси желѣза).

2) 10 ccm. того же раствора даютъ съ красною кровяною солью синій осадокъ (присутствіе соли закиси желѣза).

3) Къ 10 ccm. раствора прибавляютъ нѣсколько капель раствора ѣдкаго натра и взбалтываютъ съ равнымъ объемомъ эѳира, послѣдній сливается съ воднаго слоя и выпаривается до суха,—въ остаткѣ получается хининъ. Если затѣмъ послѣдній растворить въ подкисленной соляною кислотою водѣ, прибавить немного хлорной воды и амміака, то жидкость окрашивается въ зеленый цвѣтъ (такъ наз. реакція таллейохина).

4) 10 ccm. того же раствора даютъ съ нормальнымъ растворомъ іода бурый осадокъ (вслѣдствіе образованія іодистаго хинина).

5) При накаливаніи на платиновой пластинкѣ соль разлагается, при чемъ лимоннохинная соль сгараетъ, а окись желѣза остается. Препаратъ содержитъ отъ 9—10% хинина.

6) Для опредѣленія количества хинина въ препаратѣ растворяютъ 1 g. испытуемой соли въ 10 ccm. воды въ градуированномъ цилиндрѣ, вмѣщающемъ около 25 ccm., къ раствору прибавляютъ растворъ ѣдкаго натра, до сильно щелочной реакціи, и сейчасъ-же прибавляютъ 7 ccm. эѳира. Затѣмъ извлекаютъ изъ щелочно-водной смѣси выдѣлившійся хининъ поворачиваніемъ и легкимъ взбалтываніемъ цилиндра съ эѳиромъ. Крѣпкое взбалтываніе превращаетъ всю массу въ эмульсію. Послѣ раздѣленія двухъ жидкостей эѳирный слой снимается посредствомъ пипетки и выпаривается въ тарированной чашечкѣ. Такимъ же образомъ приготовляются изъ той же жидкости еще 3 эѳирныя извлеченія съ 7 ccm. эѳира. Остатокъ изъ этихъ 4 растворовъ высушивается при 100° и взвѣшивается. При этомъ должно получиться не менѣе 0,09 g. хинина.

Для опредѣленія чистоты находящагося въ препаратѣ хинина растворяютъ 20 g. препарата въ 80 ccm. воды и извлекаютъ находящійся въ немъ хининъ эѳиромъ въ тѣхъ же пропорціяхъ, какъ выше указано. Полученный хининъ растворяютъ, осторожно нагрѣвая, въ 20 ч. спирта и нейтрализуютъ точно растворъ разведенною сѣрною кислотою. Спиртъ затѣмъ выпаривается и хининъ, полученный въ остаткѣ, испытывается, какъ указано при Chininum sulfuricum.

Сохраненіе. Чтобы препаратъ предохранять отъ разложенія, причиняемаго дневнымъ свѣтомъ, его сохраняютъ въ плотно закупоренной банкѣ въ темномъ мѣстѣ.

Примѣненіе. Приготовленную впервые B é r a l'емъ соль можно считать почти лишнею, такъ какъ во всякое время достигаются тѣ же результаты съ лимонножелѣзною солью и любою солью хинина, при чемъ имѣется даже та выгода, что врачу можетъ быть точно извѣстна доза составныхъ частей, чего нельзя сказать о препаратѣ фармакопеи.

Соль употребляется какъ возбуждающее аппетитъ горькое средство и улучшающее приготовленіе крови. Она назначается по 0,05—0,2 g. 2—4 раза въ день въ пилюляхъ или растворенная въ винѣ, при малокровіи въ двойной дозѣ.

---

*130. Chininum hydrobromatum.

Chininum hydrobromicum s. bromatum. Бромистоводородный или бромистый хининъ. Bromwasserstoffsaures Chinin. Chinin-Bromhydrat. Brômhydrate de quinine basique. Hydrobromate of quinine.

Исторія. Бромистый хининъ былъ рекомендованъ G u b l e r'омъ, а затѣмъ и D a r d e n n e'емъ, которые имѣли въ виду комбинацію дѣйствія хинина съ специфическимъ дѣйствіемъ брома.

Приготовленіе. 100 ч. сѣрнокислаго хинина и 27,25 ч. бромистаго калія растираютъ въ фарфоровой чашкѣ въ порошокъ, обливаютъ 100 ч. кипящей перегнанной воды и выпариваютъ въ водяной банѣ до суха, при постоянномъ помѣшиваніи стекляною палочкою. Растертую въ порошокъ сухую массу обливаютъ 300 ч. 95%-спирта и оставляютъ на 2 часа въ тепломъ мѣстѣ. Затѣмъ сливаютъ прозрачную жидкость съ остатка, а послѣдній снова мацерируютъ 95%-спиртомъ, но въ меньшемъ количествѣ, который опять сливаютъ.

Фильтрованныя и смѣшанныя спиртныя жидкости подвергаются добровольному испаренію, при чемъ получаются кристаллы.

Проще и дешевле получается препаратъ при употребленіи бромистаго барія, при чемъ пользуются слѣдующими указаніями: 100 ч. сѣрнокислаго хинина растворяютъ въ 800 ч. кипящей перегнанной воды и смѣшиваютъ съ 38 ч. бромистаго барія въ 350 ч. перегнанной воды и, при надобности, прибавляютъ осторожно еще столько сѣрнокислаго хинина, пока послѣднимъ еще производится осадокъ въ прозрачной, послѣ осажденія сѣрнобаріевой соли, жидкости. Фильтрованная жидкость сгущается выпариваніемъ и оставляется для кристаллизаціи. Кристаллы просушиваются на воздухѣ безъ примѣненія тепла.

Свойства. Бромистый хининъ представляется въ видѣ игольчатыхъ, тонкихъ, бѣлыхъ, шелковистыхъ кристалловъ, горькаго вкуса, быстро вывѣтривающихся въ теплѣ. Онъ растворяется въ 16 ч. холодной и въ 1 ч. кипящей воды, а также и въ спиртѣ, эѳирѣ и хлороформѣ. Подкисленный сѣрною кислотою растворъ соли флуоресцируетъ голубымъ цвѣтомъ. — Отъ прибавленія раствора серебра къ раствору бромистоводороднаго хинина осаждается бѣлое, творожистое бромистое серебро (Ag Br), нерастворимое въ углеаммiачной соли. — Реакціи на хининъ см. Chininum sulfuricum № 133. — Бромистый хининъ содержитъ около 73,47% хинина. Его формула $= C_{20} H_{24} N_2 O_2 . H Br + H_2 O$. Частичный вѣсъ = 422,8.

Испытаніе. 1) Для опредѣленія брома, кромѣ выше приведенной реакціи съ азотносеребряной солью, фармакопея указываетъ еще на слѣдующую: 0,5 g. бромистаго хинина растворяютъ въ 20 ccm. воды, подкисленной соляною кислотою, потомъ прибавляютъ ѣдкаго натра въ избыткѣ (для выдѣленія хинина), сильно взбалтываютъ и фильтруютъ. Затѣмъ жидкость, содержащую теперь бромистый натрій, сильно взбалтываютъ съ 2 ccm. хлорной воды и 3—4 ccm. хлороформа, при чемъ послѣдній окрашивается оранжевымъ цвѣтомъ (отъ брома). Реакцію себѣ можно представить въ слѣдующемъ видѣ:

1) $\underset{\text{бромистый хининъ}}{C_{20}H_{24}N_2O_2 . HBr} + \underset{\text{ѣдкій натръ}}{NaOH} = \underset{\text{хининъ}}{C_{20}H_{24}N_2O_2} + \underset{\text{бромистый натрій.}}{NaBr} + H_2O.$

2) $NaBr + Cl = NaCl + Br.$

Бромъ же окрашиваетъ хлороформъ оранжевымъ цвѣтомъ.

2) Въ растворѣ (1 : 50) испытуемой соли, отъ прибавленія 2—3 капель разведенной сѣрной кислоты, не должно образовываться мутности (отъ присутствія барита), а отъ раствора хлористаго барія допускается лишь слабая мутность (отъ слѣдовъ сѣрнохинной соли).

3) При обливаніи 0,01 g. бромистаго хинина крѣпкою сѣрною кислотою не должно происходить бураго окрашиванія (отъ посторонникъ органическихъ веществъ).

4) Для испытанія на другіе алкалоиды хинной коры растворяютъ 1,5 g. соли въ 15 ccm. горячей воды, прибавляютъ 0,6 g. толченой кристаллизованной Глауберовой соли, оставляютъ эту смѣсь въ продолженіе $^1/_2$ часа при 15° и потомъ фильтруютъ. Къ 5 ccm. этой жидкости прибавляютъ 7 ccm. амміака, уд. вѣса 0,960, при чемъ образовавшійся осадокъ долженъ исчезать и получиться прозрачный растворъ. (См. также Chininum sulfuricum № 133).

Сохраняется бромистый хининъ въ хорошо закупоренной банкѣ, такъ какъ въ открытомъ мѣстѣ онъ быстро вывѣтривается.

Примѣненіе. Бромистый хининъ употребляется съ успѣхомъ при періодическихъ нейралгіяхъ, головной боли, перемежающей лихорадкѣ и лихорадкахъ при одновременномъ раздраженіи нервной системы по 0,1—0,5—1,0 g. pro die въ порошкахъ, пилюляхъ или растворахъ; наружно для подкожныхъ впрыскиваній (1 : 10 въ спирто-водномъ растворѣ).

---

131. Chininum hydrochloratum.

Chininum hydrochloricum s. muriaticum. Hydrochloras s. Murias Chinini. Хлористоводородный или солянокислый хининъ. Chininhydrochlorid. Salzsaures Chinin. Chininchlorhydrat. Hydrochlorate de quinine. Muriate de quinine. Hydrochlorate of quinia.

Приготовленіе. Солянокислый хининъ приготовляется на фабрикахъ перемѣщеніемъ чистаго сѣрнокислаго хинина съ хлористымъ баріемъ. Къ 1 ч. сѣрнокислаго хинина прибавляютъ 15 ч. перегнанной воды и 0,28 ч. хлористаго барія и нагрѣваютъ, постоянно помѣшивая, до 60° С. Къ окончанію перемѣщенія въ сѣрнобаріевую соль и хлористоводородный хининъ профильтровываютъ небольшую пробу черезъ пропускную бумагу и испытываютъ фильтратъ на хлористый барій и на сѣрную кислоту.

Примѣненіе. Приготовленную впервые B é r a l'емъ соль можно считать почти лишнею, такъ какъ во всякое время достигаются тѣ же результаты съ лимонножелѣзною солью и любою солью хинина, при чемъ имѣется даже та выгода, что врачу можетъ быть точно извѣстна доза составныхъ частей, чего нельзя сказать о препаратѣ фармакопеи.

Соль употребляется какъ возбуждающее аппетитъ горькое средство и улучшающее приготовленіе крови. Она назначается по 0,05—0,2 g. 2—4 раза въ день въ пилюляхъ или растворенная въ винѣ, при малокровіи въ двойной дозѣ.

*130. Chininum hydrobromatum.

Chininum hydrobromicum s. bromatum. Бромистоводородный или бромистый хининъ. Bromwasserstoffsaures Chinin. Chinin-Bromhydrat. Brômhydrate de quinine basique. Hydrobromate of quinine.

Исторія. Бромистый хининъ былъ рекомендованъ G u b l e r'омъ, а затѣмъ и D a r d e n n e'емъ, которые имѣли въ виду комбинацію дѣйствія хинина съ специфическимъ дѣйствіемъ брома.

Приготовленіе. 100 ч. сѣрнокислаго хинина и 27,25 ч. бромистаго калія растираютъ въ фарфоровой чашкѣ въ порошокъ, обливаютъ 100 ч. кипящей перегнанной воды и выпариваютъ въ водяной банѣ до суха, при постоянномъ помѣшиваніи стекляною палочкою. Растертую въ порошокъ сухую массу обливаютъ 300 ч. 95%-спирта и оставляютъ на 2 часа въ тепломъ мѣстѣ. Затѣмъ сливаютъ прозрачную жидкость съ остатка, а послѣдній снова мацерируютъ 95%-спиртомъ, но въ меньшемъ количествѣ, который опять сливаютъ.

Фильтрованныя и смѣшанныя спиртныя жидкости подвергаются добровольному испаренію, при чемъ получаются кристаллы.

Проще и дешевле получается препаратъ при употребленіи бромистаго барія, при чемъ пользуются слѣдующими указаніями: 100 ч. сѣрнокислаго хинина растворяютъ въ 800 ч. кипящей перегнанной воды и смѣшиваютъ съ 38 ч. бромистаго барія въ 350 ч. перегнанной воды и, при надобности, прибавляютъ осторожно еще столько сѣрнокислаго хинина, пока послѣднимъ еще производится осадокъ въ прозрачной, послѣ осажденія сѣрнобаріевой соли, жидкости. Фильтрованная жидкость сгущается выпариваніемъ и оставляется для кристаллизаціи. Кристаллы просушиваются на воздухѣ безъ примѣненія тепла.

Свойства. Бромистый хининъ представляется въ видѣ игольчатыхъ, тонкихъ, бѣлыхъ, шелковистыхъ кристалловъ, горькаго вкуса, быстро вывѣтривающихся въ теплѣ. Онъ растворяется въ 16 ч. холодной и въ 1 ч. кипящей воды, а также и въ спиртѣ, эѳирѣ и хлороформѣ. Подкисленный сѣрною кислотою растворъ соли флуоресцируетъ голубымъ цвѣтомъ. — Отъ прибавленія раствора серебра къ раствору бромистоводороднаго хинина осаждается бѣлое, творожистое бромистое серебро (Ag Br), нерастворимое въ углеаммiачной соли. — Реакціи на хининъ см. Chininum sulfuricum № 133. — Бромистый хининъ содержитъ около 73,47% хинина. Его формула $= C_{20} H_{21} N_2 O_2 . H Br + H_2 O$. Частичный вѣсъ = 422,8.

Испытаніе. 1) Для опредѣленія брома, кромѣ выше приведенной реакціи съ азотносеребряной солью, фармакопея указываетъ еще на слѣдующую: 0,5 g. бромистаго хинина растворяютъ въ 20 ccm. воды, подкисленной соляною кислотою, потомъ прибавляютъ ѣдкаго натра въ избыткѣ (для выдѣленія хинина), сильно взбалтываютъ и фильтруютъ. Затѣмъ жидкость, содержащую теперь бромистый натрій, сильно взбалтываютъ съ 2 ccm. хлорной воды и 3—4 ccm. хлороформа, при чемъ послѣдній окрашивается оранжевымъ цвѣтомъ (отъ брома). Реакцію себѣ можно представить въ слѣдующемъ видѣ:

$$\underset{\text{бромистый хининъ}}{C_{20}H_{24}N_2O_2 . HBr} + \underset{\text{ѣдкій натръ}}{NaOH} = \underset{\text{хининъ}}{C_{20}H_{24}N_2O_2} + \underset{\text{бромистый натрій.}}{NaBr} + H_2O.$$

$$2)\ NaBr + Cl = NaCl + Br.$$

Бромъ же окрашиваетъ хлороформъ оранжевымъ цвѣтомъ.

2) Въ растворѣ (1 : 50) испытуемой соли, отъ прибавленія 2—3 капель разведенной сѣрной кислоты, не должно образовываться мутности (отъ присутствія барита), а отъ раствора хлористаго барія допускается лишь слабая мутность (отъ слѣдовъ сѣрнохининной соли).

3) При обливаніи 0,01 g. бромистаго хинина крѣпкою сѣрною кислотою не должно происходить бураго окрашиванія (отъ посторонникъ органическихъ веществъ).

4) Для испытанія на другіе алкалоиды хинной коры растворяютъ 1,5 g. соли въ 15 ccm. горячей воды, прибавляютъ 0,6 g. толченой кристаллизованной Глауберовой соли, оставляютъ эту смѣсь въ продолженіе $^1/_2$ часа при 15° и потомъ фильтруютъ. Къ 5 ccm. этой жидкости прибавляютъ 7 ccm. амміака, уд. вѣса 0,960, при чемъ образовавшійся осадокъ долженъ исчезать и получиться прозрачный растворъ. (См. также Chininum sulfuricum № 133).

Сохраняется бромистый хининъ въ хорошо закупоренной банкѣ, такъ какъ въ открытомъ мѣстѣ онъ быстро вывѣтривается.

Примѣненіе. Бромистый хининъ употребляется съ успѣхомъ при періодическихъ нейралгіяхъ, головной боли, перемежающей лихорадкѣ и лихорадкахъ при одновременномъ раздраженіи нервной системы по 0,1—0,5—1,0 g. pro die въ порошкахъ, пилюляхъ или растворахъ; наружно для подкожныхъ впрыскиваній (1 : 10 въ спирто-водномъ растворѣ).

---

131. Chininum hydrochloratum.

Chininum hydrochloricum s. muriaticum. Hydrochloras s. Murias Chinini. Хлористоводородный или солянокислый хининъ. Chininhydrochlorid. Salzsaures Chinin. Chininchlorhydrat. Hydrochlorate de quinine. Muriate de quinine. Hydrochlorate of quinia.

Приготовленіе. Солянокислый хининъ приготовляется на фабрикахъ перемѣщеніемъ чистаго сѣрнокислаго хинина съ хлористымъ баріемъ. Къ 1 ч. сѣрнокислаго хинина прибавляютъ 15 ч. перегнанной воды и 0,28 ч. хлористаго барія и нагрѣваютъ, постоянно помѣшивая, до 60° С. Къ окончанію перемѣщенія въ сѣрнобаріевую соль и хлористоводородный хининъ профильтровываютъ небольшую пробу черезъ пропускную бумагу и испытываютъ фильтратъ на хлористый барій и на сѣрную кислоту.

Въ случаѣ присутствія перваго прибавляютъ къ теплому раствору еще немного сѣрнокислаго хинина, если же реакція получается на сѣрную кислоту, то требуется прибавленіе хлористаго барія. Когда фильтратъ оказывается свободнымъ отъ баріевой соли и сѣрной кислоты, или только со слѣдами послѣдней, къ раствору прибавляютъ немного животнаго угля и фильтруютъ теплую еще жидкость сквозь бумажный фильтръ. Черезъ нѣсколько дней сливаютъ маточный разсолъ съ выкристаллизовавшагося солянокислаго хинина и просушиваютъ послѣдній при невысокой температурѣ. Маточный разсолъ можно подвергать различнымъ операціямъ, напр., его можно употреблять при приготовленіи новой порціи препарата или, посредствомъ сгущенія въ вакуумъ-аппаратѣ, получить болѣе концентрированный растворъ, дающій при охлажденіи снова хлористоводородный хининъ.

Свойства. Хлористоводородный хининъ представляется въ видѣ призматическихъ, тонкихъ, бѣлыхъ, шелковистыхъ, часто соединенныхъ въ пучки, кристалловъ, очень горькаго вкуса, вывѣтривающихся на тепломъ воздухѣ. Кристаллы содержатъ 9,08% кристаллизаціонной воды, которая улетучивается при 100° C. Растворяется въ 34 ч. холодной и 2 ч. кипящей воды, въ 3 ч. 90%-спирта и 9 ч. хлороформа (сѣрнокислый хининъ въ хлороформѣ почти нерастворимъ). Водный растворъ имѣетъ нейтральную реакцію и не флуоресцируетъ; но при подкисленіи его сѣрной кислотою и разбавленіи большимъ количествомъ воды жидкость флуоресцируетъ голубымъ цвѣтомъ. Солянокислый хининъ плавится при 75°.

Формула соли слѣдующая: $C_{20}H_{24}N_2O_2 . HCl + 2H_2O$. Послѣдняя соотвѣтствуетъ содержанію 81,72% хинина, 9,20% хлористаго водорода и 9,08% кристаллизаціонной воды. Частичный вѣсъ = 396,5.

Испытаніе. Относительно испытанія солянокислаго хинина см. подробности у испытанія сѣрнокислаго хинина. Растворяютъ 0,1 g. испытуемаго препарата въ 100 ccm. перегнанной воды:

1) Къ 10 ccm. такого раствора прибавляютъ 5 капель крѣпкой хлорной воды и затѣмъ 5 капель ѣдкаго амміака; жидкость окрашивается въ яркозеленый цвѣтъ (такъ наз. реакція таллеіохина, для опредѣленія тождества).

2) Къ другимъ 10 ccm. того-же раствора прибавляютъ сперва 5 капель хлорной воды, затѣмъ 3 капли раствора желтой кровяной соли и, наконецъ, 5 капель амміака; жидкость принимаетъ красное окрашиваніе, которое скоро дѣлается бурымъ и принимаетъ грязноватый видъ (реакція тождества).

3) Растворъ азотносеребряной соли, прибавляемый къ подкисленному азотною кислотою раствору соли въ водѣ, производитъ творожистый, бѣлый осадокъ хлористаго серебра (реакція тождества).

Испытаніе на постороннія примѣси. 1) При накаливаніи соль сгараетъ и даетъ уголь, который медленно исчезаетъ безъ всякаго остатка (неорганическія вещества).

2) 1 g. испытуемой соли высушиваютъ въ водяной или воздушной банѣ при 100°, причемъ должно получиться не менѣе 0,91 g. сухаго солянокислаго хинина, т. е. убыль въ вѣсѣ не должна превышать 0,09 g. (Не вывѣтрившаяся соль содержитъ 9,08% кристаллизаціонной воды).

3) Къ раствору 0,1 g. соли въ 5 ccm. воды прибавляютъ каплю разведенной сѣрной кислоты, причемъ не должно образоваться мутности, а отъ раствора азотнобаріевой соли допускается лишь слабая мутность. Помутнѣніе отъ сѣрной кислоты указываетъ на присутствіе въ препаратѣ хлористаго барія, вслѣдствіе небрежнаго

приготовленія, незначительное помутнѣніе зависитъ отъ—допускаемаго въ слѣдахъ—присутствія сѣрнокислаго хинина.

4) 1 g. соли взбалтываютъ съ 7 ccm. смѣси, состоящей изъ 2 объемовъ хлороформа и 1 объема безводнаго спирта, затѣмъ эту смѣсь нагрѣваютъ до 50°, при чемъ не должно образовываться никакой мутности, даже въ остывшей жидкости. Нечистый хининъ даетъ мутный растворъ. (Минеральныя вещества).

5) 0,05 g. соли смѣшиваютъ съ 10 каплями крѣпкой сѣрной кислоты и 1 каплею азотной, причемъ не должно образовываться красно-желтаго окрашиванія. При произведеніи реакціи обливаютъ соль сперва сѣрною кислотою и медлятъ съ прибавленіемъ капли азотной кислоты до прекращенія выдѣленія хлористаго водорода. При чистомъ солянокисломъ хининѣ получается желтый растворъ. (При описанныхъ условіяхъ даетъ морфинъ красное, стрихнинъ—оранжевое окрашиваніе; въ присутствіи салицина получается красное окрашиваніе уже при прибавленіи сѣрной кислоты, сахаръ и другія примѣси органическаго происхожденія окрашиваютъ смѣсь въ бурый цвѣтъ).

Hager сообщаетъ слѣдующее спеціальное испытаніе солянокислаго хинина на морфинъ, напоминая при этомъ встрѣчающіяся уже неоднократно отравленія морфиномъ въ Германіи (и у насъ въ Россіи), вслѣдствіе случайнаго смѣшиванія хинина съ солянокислымъ морфиномъ:

Около 5 ccm. насыщеннаго раствора красной кровяной соли смѣшиваютъ съ 20—25 ccm. перегнанной воды и прибавляютъ 10—15 капель раствора хлорнаго желѣза и 5 капель чистой соляной кислоты. Если смѣсь прозрачна, буроватаго или зеленовато-желтаго цвѣта, то она можетъ быть сейчасъ же употребляема какъ реактивъ. Если же она, какъ это обыкновенно бываетъ, мутновата или темнаго цвѣта, то ее предварительно профильтровываютъ. Этотъ реактивъ сохраняется въ темномъ мѣстѣ очень долгое время.

Солянокислаго хинина или другой соли послѣдняго, которую предварительно тщательно перемѣшиваютъ на гладкой бумагѣ, берутъ 0,05—0,1 g. небольшими партіями и помѣщаютъ въ пробирку, въ которой ее обливаютъ нѣсколькими кубическими сантиметрами выше указаннаго реактива и, предварительно взболтавъ, оставляютъ на 5 минутъ въ покоѣ, если не наступило голубое окрашиваніе сейчасъ же послѣ прибавленія реактива. По истеченіи вышеуказаннаго времени жидкость будетъ имѣть голубой цвѣтъ, если присутствовалъ морфинъ или другое какое либо возстановляющее вещество.

Голубое окрашиваніе не производится исключительно морфиномъ, оно вызывается также и другими веществами, возстановляющими красную кровяную соль, но ни одно изъ нихъ не дѣйствуетъ такъ быстро, какъ морфинъ.

6) 0,2 g. соли растворяютъ въ 10 ccm. воды, прибавляютъ 3 капли азотной кислоты и 5 ccm. $^1/_{10}$-нормальнаго раствора азотносеребряной соли, послѣ чего въ нагрѣтой до кипѣнія и затѣмъ профильтрованной жидкости ни отъ раствора серебра, ни отъ соляной кислоты не должно образовываться значительной мутности.

Испытаніе на другіе алкалоиды хинной коры. а) Способъ фармакопеи. Послѣдній имѣетъ въ виду перемѣщеніе солянокислыхъ алкалоидовъ въ сѣрнокислые при помощи сѣрнонатріевой соли и отдѣленіе легко растворимыхъ сѣрнокислыхъ солей гидрохинина, цинхонидина, хинидина и цинхонина отъ трудно растворимаго сѣрнокислаго хинина на основаніи пробы Kerner'a. (См. послѣднюю подъ Chininum sulfuricum).

2 g. солянокислаго хинина растворяютъ въ подогрѣтой ступкѣ въ 20 ccm. воды въ 60°. Къ раствору прибавляютъ 1 g. растертой,

невывѣтрившейся сѣрнонатріевой соли и массу равномѣрно и тщательно размѣшиваютъ. По охлажденіи массу оставляютъ, иногда помѣшивая, при 15° С. въ продолженіе ½ часа. Затѣмъ фильтруютъ сквозь фильтръ, приготовленный изъ лучшей бумаги, имѣющій 7 cm. въ поперечникѣ, и къ 5 ccm. фильтрата, помѣщеннаго въ сухую пробирку и имѣющаго 15° С., прибавляютъ растворъ ѣдкаго амміака, также имѣющій 15° С., пока образовавшійся первоначально осадокъ не растворится въ прозрачную жидкость. Для этого должно употребляться не болѣе 5 ccm. амміака, уд. вѣса 0,960, содержащаго 10% безводнаго амміака.

Химически чистый солянокислый хининъ требуетъ при этой пробѣ 3,4—3,8 ccm. амміака.

Большимъ неудобствомъ этой пробы является то, что изъ кашицеобразной массы, получаемой послѣ перемѣщенія хлористоводороднаго хинина съ сѣрнонатріевою солью, только съ большимъ затрудненіемъ удается получить 5 ccm. жидкости. Для этого нажимаютъ небольшимъ пестикомъ массу, находящуюся на фильтрѣ, но такимъ образомъ фильтръ въ свою очередь очень легко разрывается и въ фильтратъ попадаютъ небольшіе кристаллики соли. Въ виду этого оказывается выгоднѣе, вмѣсто предписанныхъ фармакопеею 2 g. солянокислаго хинина брать 3 g. Количество воды и глауберовой соли въ такомъ случаѣ также увеличиваютъ на половину. Такимъ образомъ получаются требуемые 5 ccm. фильтрата значительно легче [1]).

При производствѣ пробы обращается особое вниманіе на равномѣрное, тщательное перемѣшиваніе смѣси хинина съ глауберовою солью. Для этого употребляютъ всегда пестикъ, стеклянная палочка для смѣшенія не достаточна. Иначе можетъ встрѣчаться, что частицы солянокислаго хинина ускользаютъ отъ изслѣдованія, послѣдствіемъ чего является потребность бóльшаго количества амміака.

Если, рядомъ съ указанными неудобствами, еще принимаютъ въ расчетъ сказанное подъ Chininum sulfuricum о чувствительности пробы Kerner и Weller'a и о фильтраціи сквозь бумагу, то выборъ этой пробы для фармакопеи нельзя признать удачнымъ.

Значительно проще, требуетъ меньше матеріала и гораздо чувствительнѣе по отношенію къ другимъ алкалоидамъ является

б) проба Schaefer'a съ щавелевокаліевою солью. (подр. см. подъ Chininum sulfuricum). 0,9 g. солянокислаго хинина помѣщаютъ въ небольшую тарированную колбочку и растворяютъ въ 35 ccm. перегнанной воды, нагрѣвая до кипѣнія. Затѣмъ прибавляютъ растворъ 0,3 g. нейтральной щавелевокаліевой соли въ 5 ccm. воды и еще столько перегнанной воды, чтобы содержимое колбы соотвѣтствовало 41,3 g. Колбочку вставляютъ въ воду въ 20° С, иногда взбалтываютъ, фильтруютъ черезъ ½ часа черезъ стеклянную вату и къ 10 ccm. фильтрата прибавляютъ 1 каплю раствора ѣдкаго натра. Если изслѣдованный солянокислый хининъ былъ чистъ, то въ продолженіе нѣсколько минутъ не должно появляться мути (указывающей на присутствіе гидрохинина, цинхонидина, хинидина или цинхонина. Пробою опредѣляются слѣды хинидина и цинхонина, затѣмъ превышающее 2% содержаніе цинхонидина + гидрохинина).

Сохраненіе. Солянокислый хининъ сохраняется въ хорошо закрытомъ стекляномъ сосудѣ въ темномъ мѣстѣ. Въ тепломъ мѣстѣ онъ теряетъ часть кристаллизаціонной воды, подъ дѣйствіемъ свѣта принимаетъ желтоватую окраску, со временемъ даже буроватый цвѣтъ. Такая соль даетъ окрашенные растворы.

---

[1]) Растворъ ѣдкаго амміака прибавляется при помощи бюретки.

Примѣненіе. Солянокислый хининъ отличается выгодно отъ сѣрнокислой соли, кромѣ своей большей растворимости въ водѣ, еще тѣмъ, что онъ не вывѣтривается при обыкновенной температурѣ. Легкая растворимость въ водѣ ему доставляетъ предпочтеніе при болѣзняхъ желудка, послѣдствіемъ которыхъ является уменьшеніе выдѣленія соляной кислоты. Въ подобныхъ случаяхъ большая часть, растворенная только по меньшей части въ желудкѣ, сѣрнокислаго хинина переходитъ въ тонкую кишку, въ которой условія для всасыванія хинина еще менѣе благопріятны, вслѣдствіе щелочной реакціи содержимаго кишки.

Вслѣдствіе указанныхъ обстоятельствъ Binz особенно горячо рекомендуетъ примѣненіе солянокислаго хинина. Потребленіе послѣдняго растетъ безпрерывно.

Вслѣдствіе своей легкой растворимости солянокислый хининъ очень удобенъ для подкожныхъ впрыскиваній. Примѣняются 50% — растворы съ соляною кислотою (подъ кожу на спинѣ 1—3 шприца Праватца). Для послѣдней цѣли предпочитаютъ, впрочемъ, предложенную впервые Дрыгиномъ двойную соль солянокислаго хинина съ солянокислою мочевиною: Chininum bimuriaticum carbamidatum $C_{20}H_{24}N_2O_2, 2HCl. + CON_2H_4 + 5H_2O$. Послѣдняя растворяется въ равномъ количествѣ воды и даетъ на мѣстѣ укола самыя незначительныя мѣстныя реакціи.

---

*132. Chininum salicylicum.

Salicylas Chinini s. Chinii. Салицилохинная соль. Салицилокислый хининъ. Salicylsaures Chinin. Salicylate de quinine basique Gall. Salicylate of quinia.

Приготовленіе. По французской фармакопеѣ растворяютъ 3,67 просушенной (или 4 ч. кристаллической) салицилонатріевой соли въ 120 ч. воды, нагрѣваютъ до кипѣнія и прибавляютъ 10 ч. сѣрнокислаго хинина. Кипяченіе продолжаютъ нѣсколько минутъ, затѣмъ даютъ остыть и трудно-растворимый салицилокислый хининъ собираютъ на фильтрѣ, промываютъ водою, пока хлористый барій болѣе не даетъ реакціи на сѣрную кислоту и просушиваютъ на открытомъ воздухѣ. Перекристаллизовываніемъ изъ спирта очищаютъ соль, подвергая растворъ добровольному испаренію.

Свойства. Салицилокислый хининъ имѣетъ видъ бѣлыхъ, легкихъ, блестящихъ кристалловъ, не измѣняющихся на воздухѣ, горькаго вкуса, растворимыхъ въ 225 ч. холодной воды, 20 ч. спирта, 120 ч. эѳира и легко въ хлороформѣ. Подкисленный сѣрною кислотою растворъ флуоресцируетъ голубымъ цвѣтомъ.—Водный растворъ соли (1 : 1000) отъ прибавленія капли раствора хлорнаго желѣза, окрашивается въ фіолетовый цвѣтъ (реакція на салициловую кислоту). Реакціи на хининъ см. Chininum sulfuricum № 133.—При накаливаніи на платиновой пластинкѣ соль сгараетъ безъ всякаго остатка. Салицилохинная соль содержитъ 72% хинина. Ея формула $= (C_{20}H_{24}N_2O_2, C_7H_6O_3)_2 + H_2O$. Частичный вѣсъ = 942.

Испытаніе. 1) Салицилохинная соль не должна содержать постороннихъ веществъ. При раствореніи испытуемой соли въ крѣпкой сѣрной кислотѣ не должно происходить никакого окрашиванія послѣдней (отъ органическихъ примѣсей).

2) Къ процѣженному раствору 0,5 g. соли въ 20 ccm. кипящей воды порознь прибавляются 2 капли раствора азотносеребряной соли и

2 капли раствора азотнобаріевой соли, отъ которыхъ не должно образовываться осадковъ хлористаго серебра и сѣрнобаріевой соли. Слабая лишь мутность при этомъ допускается.

3) При растворенiи 0,5 g. соли въ смѣси 6 ccm. хлороформа и 3 ccm. 90%-спирта не должно образовываться мутности (отъ другихъ алкалоидовъ хинной коры, см. Chininum sulfuricum № 133).

Сохраненiе. Въ хорошо закупоренной банкѣ.

Примѣненiе. Какъ большинство солей хинина, такъ и салицилокислый хининъ имѣетъ цѣлью соединить терапевтическое дѣйствiе обѣихъ своихъ составныхъ частей. Но какъ и нѣкоторыя другiя изъ этихъ солей, такъ и салицилокислая соль не пользуется особымъ почетомъ у врачей. Она назначается при тифозной горячкѣ, ревматизмѣ, подагрѣ и т. п. Пріемъ и способъ употребленiя тѣ же, какъ и при Chininum sulfuricum.

---

133. Chininum sulfuricum.

Sulfas Chinini s. chinicus neutralis. Сѣрнохинная соль. Сѣрнокислый хининъ. Chininsulfat. Schwefelsaures Chinin. Sulfate de quinine. Sulfate of quinia.

Исторiя. Въ концѣ прошлаго столѣтiя Fourcroy попытался получить въ спиртномъ экстрактѣ дѣйствующiя составныя части хинныхъ коръ, Vauquelin показалъ приготовленiе этого экстракта въ болѣе чистомъ видѣ, Gomez въ 1810 г. впервые получилъ изъ хинной коры смѣсь различныхъ алкалоидовъ, Pelletier и Caventou изъ послѣдней изолировали въ 1820 г. хининъ и цинхонинъ; они также показали, что эти алкалоиды являются носителями противолихорадочнаго дѣйствiя хинной коры, и что первый алкалоидъ, по преимуществу, обусловливаетъ достоинство коры. Pelletier основалъ первую фабрику (около Парижа) для приготовленiя хинина; на ней вырабатывалось въ двадцатыхъ годахъ большое количество хинина, который поступалъ въ продажу въ видѣ сѣрнокислой соли. Послѣдняя соль сохранила до сихъ поръ самое большое распространенiе, хотя другiя соли хинина, напр. солянокислая, отличаются отъ первой нѣкоторыми преимуществами, какъ болѣе легкою растворимостью въ водѣ и меньшею склонностью вывѣтриваться.

Мѣстонахожденiе хинина. Хининъ находится въ корѣ вѣтвей, ствола и корней, въ незначительномъ количествѣ также въ древесинѣ и въ листьяхъ различныхъ видовъ рода Cinchona. Сверхъ того хининъ встрѣчается у двухъ видовъ близкаго къ Cinchona рода Remijia. Служащiя для полученiя хинина запасы коры доставлялись раньше исключительно съ дикорастущихъ деревьевъ въ лѣсахъ долинъ Кордильерскихъ горъ. Въ наше время доставляютъ существующiя въ Остъ-Индiи, на Цейлонѣ, Явѣ и другихъ мѣстностяхъ, хинныя плантацiи столь обильное количество богатой алкалоидами хинной коры, что сдѣлалась немыслимою конкурренцiя корою съ дикорастущихъ деревьевъ, собираніе которой связано со значительнымъ трудомъ и хлопотами.

Для приготовленiя хинина имѣетъ въ наше время особо выдающееся значенiе кора слѣдующихъ видовъ Cinchona:

1) Cinchona succirubra. Происходящая изъ долинъ Кордильеровъ Эквадора и сѣверной части Перу, воздѣлывается теперь преимущественно въ Остъ-Индiи, на Цейлонѣ, Ямайкѣ и Явѣ. Кора, поступающая въ торговлю часто въ видѣ щепокъ (shavings), содержитъ 1—2½% хинина.

2) Cinchona officinalis. Происходитъ оттуда же и культивируется въ чистомъ видѣ или гибридизированная съ C. succirubra на Цейлонѣ, Явѣ и въ Остъ-Индiи. Кора содержитъ 2—5% хинина.

3) Cinchona Calisaya. Родина въ долинахъ южной части Перу и Боливiи. Она культивируется на плантацiяхъ, устроенныхъ въ тѣхъ же мѣстахъ, гдѣ раньше росла въ дикомъ состоянiи, въ долинахъ рѣки Mañri и въ „Yunga“ въ

Боливіи. Кора содержитъ 4 — 8% хинина. Очень цѣнною разновидностью C. Calisaya является C. Calisaya var. Ledgeriana. Послѣдняя культивируется преимущественно на Явѣ и даетъ кору, содержащую до 12% хинина. Нѣтъ сомнѣнія, что, вслѣдствіе богатаго содержанія алкалоида, послѣдней разновидности придется въ будущемъ играть первую роль между культивированными цинхонами.

Приготовленіе. Хининъ можетъ быть приготовленъ съ выгодою только на спеціально устроенныхъ для этой цѣли фабрикахъ. Въ своихъ основныхъ чертахъ приготовленіе сводится къ слѣдующимъ главнымъ манипуляціямъ:

Превращенная въ мелкій порошокъ хинная кора смѣшивается съ известковымъ молокомъ до щелочной реакціи, для освобожденія хинина и другихъ алкалоидовъ, находящихся въ корѣ въ связи съ различными кислотами—между ними, какъ самыя главныя, хинная кислота, хинодубильная кислота и хиновая кислота.

Извлеченіе алкалоидовъ производится двумя различными способами.

a) По способу осажденія помѣщаютъ смѣсь хинной коры съ известковымъ молокомъ въ аппараты съ вертящимися приспособленіями для смѣшиванія. Въ послѣднихъ вышеуказанная смѣсь перемѣшивается съ подогрѣтыми, высококипящими минеральными маслами, напр. парафиновымъ масломъ, извлекающими алкалоиды. Черезъ нѣкоторое время даютъ нерастворимымъ частямъ осѣсть, съ осадка сливаютъ прозрачный масляный растворъ и извлекаютъ изъ послѣдняго алкалоиды взбалтываніемъ съ разведенною сѣрною кислотою. Равнымъ образомъ операція производится еще нѣсколько разъ до полнаго извлеченія корокъ.

b) По способу извлеченія смѣсь хинной коры съ известковымъ молокомъ извлекается въ цилиндрическихъ сосудахъ, со вторымъ продыравленнымъ двомъ, теплымъ минеральнымъ масломъ или спиртомъ. Изъ жидкости, служившей для экстрагированія, извлекаютъ алкалоиды или при помощи разведенной сѣрной кислоты (при употребленіи масла съ высокою точкою кипѣнія) или жидкость отгоняется (при употребленіи спирта или низкокипящаго масла) и затѣмъ уже изъ смолистаго остатка алкалоиды извлекаются разведенною сѣрною кислотою.

Полученный тѣмъ или другимъ способомъ кислый растворъ содержитъ, смотря по роду подвергнутой обработкѣ хинной коры, рядомъ съ хининомъ еще слѣдующіе алкалоиды:

гидрохининъ $C_{20}H_{26}N_2O_2$,	цинхонинъ $C_{19}H_{22}N_2O$,
цинхонидинъ $C_{19}H_{22}N_2O$,	цинхотинъ $C_{19}H_{24}N_2O$,
гидроцинхонидинъ $C_{19}H_{24}N_2O$,	хинаминъ $C_{19}H_{24}N_2O_2$,
хинидинъ $C_{20}H_{24}N_2O_2$,	хинамидинъ $C_{19}H_{24}N_2O_2$,
гидрохинидинъ $C_{20}H_{26}N_2O_2$,	хиницинъ $C_{20}H_{24}N_2O_2$,

и мн. др.

Этотъ сѣрнокислый растворъ алкалоидовъ нейтрализуется въ горячемъ состояніи содою, при охлажденіи выкристаллизовывается главное количество хинина въ видѣ нечистой сѣрнокислой соли. Оставшійся въ маточномъ разсолѣ хининъ окончательно выдѣляется посредствомъ Сеньетовой соли въ видѣ трудно растворимой виннохинной соли. Полученныя такимъ образомъ, содержащія хининъ, смѣси перерабатываются на чистый хининъ различными способами, сохраняемыми въ тайнѣ пользующимися ими фабриками. Чистый хининъ снова превращается въ сѣрнокислую соль и перекристаллизовывается изъ воды при прибавленіи животнаго угля. Такимъ образомъ получается Chininum sulfuricum, удовлетворившій требованіямъ старой фармакопеи, но содержащій еще нѣсколько процентовъ гидрохинина и цинхонидина.

Приготовленіе чистаго (свободнаго отъ другихъ алкалоидовъ) **сѣрнокислаго хинина.** (Chininum sulfuricum puriss.).

Чтобы вполнѣ освободить сѣрнокислый хининъ отъ другихъ алкалоидовъ, требуется превращеніе его въ двусѣрнохинную соль.

Chininum bisulfuricum. Двусѣрнохинная соль образуетъ довольно крупные, безцвѣтные, прозрачные, на воздухѣ вывѣтривающіеся, прямоугольные или ромбическіе призмы, или игольчатые или болѣе зернистые кристаллы, послѣдніе напоминаютъ своимъ внѣшнимъ видомъ кристаллы сахарныхъ головокъ. Она требуетъ для растворенія при 15° C. = 11 ч., при 22° = 8 ч. воды; при 15° C. = 33 ч. 90%-спирта; всѣ растворы флуоресцируютъ голубымъ цвѣтомъ.

Формула соли $= C_{20}H_{24}N_2O_2H_2SO_4 + 7\,H_2O$. Частичный вѣсъ = 548. Она вывѣтривается уже при 20—25° C. и теряетъ всю воду при 100°.

Двусѣрнохинная соль отличается тѣмъ, что очень трудно образуетъ двойныя соли съ цинхонидиномъ и гидрохининомъ, постоянно сопровождающими хининъ въ обыкновенной сѣрнокислой соли; этимъ свойствомъ пользуются для полученія хинина въ чистомъ видѣ.

Для полученія двусѣрнохинной соли растворяютъ 10 ч. обыкновенной сѣрнохинной соли въ 15 ч. перегнанной воды и 6,85 ч. разведенной сѣрной кислоты въ фарфоровой чашкѣ, находящейся въ водяной банѣ, при осторожномъ нагрѣваніи. При этомъ слѣдуетъ тщательно обратить вниманіе, чтобы температура не превышала 60° С., чтобы не вызвать разложенія хинина. Теплый растворъ фильтруютъ сквозь бумагу и даютъ остыть. Черезъ сутки выкристаллизовается чистая двусѣрнохинная соль. Маточный разсолъ сливается и соль освобождается отъ приставшей къ ней жидкости въ центрифугальномъ аппаратѣ. Затѣмъ она просушивается при невысокой температурѣ. Маточные разсолы утилизируются различными способами, они разбавляются, напр., водою, подогрѣтый растворъ нейтрализуется содою и выдѣлившаяся при охлажденіи нейтральная сѣрнохинная соль перекристаллизовывается изъ воды послѣ обработки съ животнымъ углемъ. Полученная этимъ путемъ нейтральная соль снова можетъ служить для приготовленія двусѣрной соли. Трудности, связанныя съ раціональнымъ примѣненіемъ этихъ маточныхъ растворовъ, дѣлаютъ приготовленіе двусѣрнохинной соли въ небольшихъ размѣрахъ невыгоднымъ.

Превращеніе двусѣрной соли въ нейтральную сѣрнохинную соль. 1 ч. двусѣрнохинной соли растворяютъ въ 80 ч. горячей, перегнанной воды и точно нейтрализуютъ растворъ посредствомъ раствора кристаллической соды, Затѣмъ прибавляютъ немного животнаго угля и фильтруютъ сквозь бумагу. Выкристаллизовавшаяся при охлажденіи сѣрнохинная соль собирается и просушивается при невысокой температурѣ.

Свойства хинина. Химическій составъ хинина выражается формулою $C_{20}H_{21}N_2O_2$. Онъ выдѣляется изъ холодныхъ водныхъ растворовъ своихъ солей посредствомъ растворовъ ѣдкихъ углекислыхъ щелочей или амміака въ видѣ бѣлыхъ хлопьевъ, изъ теплыхъ растворовъ—въ видѣ смолообразной массы. Смотря по температурѣ раствора или по времени пребыванія осадка въ жидкости при этомъ образуется гидратъ съ $3H_2O$ или безводный хининъ. Гидратъ хинина $C_{20}H_{21}N_2O_2 + 3H_2O$ плавится при 57°, безводный хининъ при 173° С. Безводный хининъ растворяется въ 1960 ч. воды при 15° С., затѣмъ—въ равномъ количествѣ эѳира уд. вѣса 0,730. Изъ эѳирнаго раствора выдѣляется, особенно если эѳиръ былъ свободенъ отъ спирта, при низкой температурѣ студенистая масса, представляющая соединеніе хинина съ эѳиромъ. Хининъ легко растворяется въ хлороформѣ, спиртѣ, сѣроуглеродѣ, менѣе легко въ бензолѣ, очень трудно въ бензинѣ. Растворы хинина вращаютъ плоскость поляризаціи влѣво. Для 2%-спиртнаго раствора гидрата хинина напр. $[\alpha]_D = -144°$.

Многіе кислые растворы хинина флуоресцируютъ голубымъ цвѣтомъ (напр. сѣрнокислый, виннокислый и фосфорнокислый и др. растворы), другія кислоты не вызываютъ подобнаго явленія, какъ напр. галогеноводородныя кислоты, прекращающія даже флуоресценцію другихъ солей. Многія соли хинина окрашиваются на свѣтѣ въ желтый цвѣтъ, затѣмъ большое число изъ нихъ обладаетъ свойствомъ фосфоресценціи. Если растворъ хинина смѣшиваютъ съ хлорною водою и затѣмъ прибавляютъ амміакъ въ избыткѣ, то получается зеленое окрашиваніе, реакція таллейохина. (Выдѣляющаяся при реакціи зеленая смола называется таллейохиномъ, отъ θαλλος = зеленая вѣтвь. Brandes).

Болѣе чувствительно происходитъ реакція при употребленіи, бромной воды, вмѣсто хлорной. При помощи послѣдней можно доказывать еще $^1/_{20000}$ хинина въ растворѣ (Flückiger).

Хининъ образуетъ съ кислотами соли нейтральной реакціи (по формулѣ, однакожъ, основныя, напр. сѣрнохинная соль $2\,[C_{20}H_{21}N_2O_2]\,H_2SO_4 + 8\,H_2O$), затѣмъ кислыя соли (по формулѣ — нейтральныя, напр. двусѣрнохинная соль $C_{20}H_{21}N_2O_2, H_2SO_4 + 7\,H_2O$), и дважды кислыя соли (тетрасѣрнохинная соль $C_{20}H_{21}N_2O_2 . 2\,H_2SO_4 + 5\,H_2O$).

Кромѣ оффицинальныхъ, находятъ терапевтическое примѣненіе еще слѣдующія соли:

Chininum bisulfuricum $C_{20}H_{21}N_2O_2 . H_2SO_4 + 7\,H_2O$,
Chininum valerianicum $C_{20}H_{21}N_2O_2 . C_5H_{10}O_2$ (безцвѣтныя, прозрачныя таблички),
Chininum citricum $2\,[C_{20}H_{21}N_2O_2] . C_6H_8O_7 + 7\,H_2O$ (бѣлыя призматическія иголки).
Chininum hydroferrocyanatum $C_{20}H_{21}N_2O_2 . H_4Fe(CN)_6$ (кристаллическій, желтый порошокъ).
Chininum bimuriaticum carbamidatum $C_{20}H_{24}N_2O_2 . CO(NH_2)_2 . 2\,HCl + 5\,H_2O$ (безцвѣтныя, ромбическія призмы) и др.

Слабые растворы солей хинина даютъ осадки съ хлорною ртутью, хлорною платиною, хлорнымъ золотомъ, пикриновою кислотою, дубильною кислотою, іодистымъ каліемъ съ іодомъ, іодистымъ каліемъ съ іодистою ртутью, фосфоровольфрамовою кислотою и фосфоромолибденовою кислотою.

Хининъ соединяется съ углеводородами (напр. бензолхининъ $C_{20}H_{21}N_2O_2 . C_6H_6$, игольчатые кристаллы), алдегидами (хлоралхининъ $C_{20}H_{24}N_2O_2 . C_2HCl_3O$, аморфная масса), эѳирами и фенолами (фенолхининъ $C_{20}H_{24}N_2O_2 . C_6H_6O$, мелкія иголки).

Строеніе хинина. Вслѣдствіе произведенныхъ въ послѣднее время изслѣдователями, какъ Königs, Skraup, Hoogewerff и van Dorp, Hesse, Ramsay и Dobbie и др. обширныхъ работъ для выясненія строенія хинина получились лишь незначительные положительные результаты.

Продукты, получаемые при окисленіи и при перегонкѣ съ гидратомъ калія, указываютъ на хининъ какъ на производное хинолина:

Хромовая кислота окисляетъ хининъ въ хининовую кислоту (оксиметилхинолинкарбоновую кислоту) $C_9H_5N < \begin{matrix} OCH_3 \\ COOH \end{matrix}$. Получаемая при кипяченіи хинина съ азотною кислотою или при окисленіи его съ марганцовокаліевою солью пиридиндикарбоновая кислота (цинхомероновая кислота) $C_5H_3N(COOH)_2$ и пиридинтрикарбоновая кислота $C_5H_2N(COOH)_3$ являются вѣроятно послѣдствіемъ дальнѣйшаго, болѣе глубокаго процесса окисленія.

При перегонкѣ хинина съ щелочами получаются хинолинъ и производныя его. Запахъ хинолина ощущается уже при накаливаніи хинина на платиновой пластинкѣ. Изъ отношеній хинина къ горячей, концентрированной соляной кислотѣ и къ хлорангидридами кислотъ можно вывести заключеніе, что хининъ содержитъ одну гидроксиловую (OH) и одну оксиметиловую (OCH_3) группу:

Хлористый ацетилъ даетъ съ хининомъ моноацетиловое производное: ацетилхининъ

$$C_{20}H_{23}(C_2H_3O)N_2O_2.$$

Дѣйствіемъ крѣпкой соляной кислоты на хининъ при нагрѣваніи получается рядомъ съ хлористымъ метиломъ еще апохининъ:

$$\underset{\text{хининъ}}{C_{19}H_{21}N_2O(OCH_3)} + \underset{\substack{\text{соляная} \\ \text{кислота}}}{HCl} = \underset{\substack{\text{хлористый} \\ \text{метилъ}}}{ClCH_3} + \underset{\text{апохининъ.}}{C_{19}H_{21}N_2O(OH)},$$

который въ свою очередь даетъ диацетиловое производное.

Свойства сѣрнокислаго хинина. Чистая сѣрнохинная соль образуетъ бѣлые, нѣжные, шелковистые, тонкіе, игольчатые кристаллы или

твердыя, призматическія иголки, принадлежащія къ моноклиномерной системѣ. При 15° C. она требуетъ для растворенія 800 ч., при 100° C. 25 ч. воды. Затѣмъ она растворяется въ 100 ч. холоднаго и 6 ч. горячаго 90%-спирта и въ 40 ч. глицерина. Въ чистомъ эѳирѣ и хлороформѣ сѣрнохинная соль почти не растворяется, но въ смѣси спирта съ хлороформомъ она растворяется. Довольно легко растворяется въ смѣси 2 объемовъ хлороформа и 1 объема спирта. Растворы соли имѣютъ горькій вкусъ, нейтральную реакцію, отклоняютъ плоскость поляризаціи влѣво и не флуоресцируютъ. Въ водѣ, подкисленной кислотами, она очень легко растворяется. Сѣрнокислый растворъ флуоресцируетъ голубымъ цвѣтомъ, даже содержащій одну часть сѣрнохинной соли на 10,000 и болѣе ч. воды.

Въ свѣжеприготовленномъ, невывѣтрившемся видѣ соль соотвѣтствуетъ формулѣ:

$2\,[C_{20}H_{21}N_2O_2]\,.\,H_2SO_4 + 8\,H_2O$ съ частичнымъ вѣсомъ 890 и содержитъ въ такомъ состояніи 72,81% хинина, 11,01% сѣрной кислоты и 16,18% воды.

Въ сухомъ воздухѣ она скоро вывѣтривается, теряя при этомъ 6 частицъ (= 12,1%) кристаллизаціонной воды и оставляя соль съ 2 частицами (= 4,6%) воды; формула такой соли будетъ, слѣдовательно, $2\,[C_{20}H_{21}N_2O_2]\,.\,H_2SO_4 + 2\,H_2O$.—При 100° теряется вся вода, но безводная соль скоро притягиваетъ 4,6% влаги изъ воздуха и опять превращается въ соль съ 2 частицами воды.

При 150° соль еще не разлагается, при болѣе сильномъ нагрѣваніи она плавится и краснѣетъ, выдѣляя красный паръ; наконецъ образуется ноздреватый уголь, который, при долгомъ накаливаніи (и смачиваніи азотною кислотою), сгараетъ безъ всякаго остатка.

Испытаніе. I. Реакціи для опредѣленія тождества.

0,1 g. соли взбалтываютъ съ 100 ccm. перегнанной воды; получается прозрачный, не флуоресцирующій растворъ съ горькимъ вкусомъ.

a) 10 ccm. раствора, послѣ прибавленія нѣсколько капель разведенной сѣрной кислоты, принимаютъ голубую флуоресценцію.

b) 10 ccm. раствора даютъ съ нѣсколькими каплями амміака или раствора ѣдкаго натра млечную муть, изъ которой черезъ нѣсколько часовъ выдѣляется бѣлый, пушистый осадокъ (гидратъ хинина).

c) Къ 10 ccm. раствора, подкисленными азотною кислотою, прибавляютъ нѣсколько капель раствора азотнобаріевой соли; при этомъ осаждается бѣлая сѣрнобаріевая соль (отличіе отъ солянокислаго хинина).

d) Къ 10 ccm. воднаго раствора хинной соли (1 : 100) прибавляютъ 5 капель хлорной воды и 3 капли ѣдкаго амміака; при этомъ жидкость окрашивается въ зеленый цвѣтъ (реакція таллейохина). При пресыщеніи раствора разведенною соляною кислотой цвѣтъ переходитъ въ бурокрасный.—(0,5 ccm. раствора (1 : 100) разбавляются перегнанною водою до 100 ccm. (концентрація 1 : 20,000). Этотъ растворъ окрашивается по прибавленіи 2 капель бромной воды и нѣсколько капель амміака въ зеленый цвѣтъ).

e) Къ такому же раствору соли (1 : 100) сперва прибавляютъ хлорную воду, затѣмъ 2 капли раствора желтой кровяной соли и, наконецъ, 5 капель амміака, при чемъ жидкость окрашивается въ ярко-красный цвѣтъ (Vogel), который скоро бурѣетъ и кажется грязнымъ.

f) Къ кипящему раствору сѣрнохининной соли въ уксусной кислотѣ прибавляютъ насыщенный спиртный растворъ іода. При охлажденіи выдѣляются большія таблички, почти безцвѣтныя въ проходящемъ свѣтѣ, въ отраженномъ—зеленыя, съ металлическимъ блескомъ. Кристаллы представляютъ соединенія іода съ сѣрнокислымъ хининомъ, $4\,C_{20}H_{24}N_2O_2$, $3\,H_2SO_4$, $2\,HJ$, $4\,J + 3\,H_2O$ и называются герапатитомъ.

II. Содержаніе воды.

Фармакопея требуетъ немного вывѣтрившуюся сѣрнохинную соль и допускаетъ не болѣе 15% воды. Послѣднее количество соотвѣтствуетъ соли съ 7—7½ частицами кристаллизаціонной воды.

Сѣрнохинная соль, напр. формулы $2\,[C_{20}H_{24}N_2O_2].H_2SO_4 + 7\,H_2O$, содержала бы 74,31% свободнаго основанія и 14,45% воды.

Для испытанія высушиваютъ 1 g. сѣрнохининой соли на предварительно взвѣшанномъ часовомъ стеклышкѣ, при чемъ должно получиться 0,85 g. сухой соли. Если же получается меньше, то къ соли была примѣшана вода, а если больше, то взята была вывѣтрившаяся соль. — При опредѣленіи не слѣдуетъ упускать изъ виду свойство совершенно обезвоженнаго сѣрнокислаго хинина, быстро притягивать воду изъ воздуха. Охлажденіе сухой соли и взвѣшиваніе должно быть по этому произведено въ сухомъ воздухѣ.

III. Постороннія вещества.

a) При накаливаніи 0,1 g. соли на платиновой пластинкѣ не должно получаться никакого огнепостояннаго остатка (отъ неорганическихъ веществъ).

b) 0,1 g. соли обливаютъ на фарфоровой пластинкѣ 5—10 каплями крѣпкой сѣрной кислоты, при чемъ долженъ получиться почти безцвѣтный, немного желтоватый растворъ. Бурый или черный цвѣтъ указываетъ на постороннія органическія вещества, какъ напр. сахаръ. Красное окрашиваніе на салицинъ. Гипсъ и другія неорганическія вещества остаются нерастворенными и опредѣляются въ остаткѣ послѣ накаливанія.

c) Хлороформо-спиртная проба. 1 g. соли взбалтываютъ съ 7 ccm. смѣси, состоящей изъ 2 объемовъ хлороформа и 1 объема безводнаго спирта, затѣмъ смѣсь нагрѣваютъ до 40—50°, при чемъ долженъ образоваться безцвѣтный растворъ, который не мутнѣетъ при охлажденіи. (Сѣрноамміачная и другія неорганическія соли, многія органическія вещества остаются нерастворенными).

d) Обливая 0,1 g. соли 2—3 ccm. крѣпкой азотной кислоты уд. вѣса 1,185 получаютъ желтоватый растворъ. Бурое окрашиваніе указываетъ на постороннія органическія примѣси, красное—на морфинъ.

IV. Испытаніе на посторонніе алкалоиды.

Требованія, предъявляемыя къ чистотѣ сѣрнохининной соли, въ послѣднее время значительно повысились, и не безъ основанія. Раньше довольствовались уже тѣмъ, если сѣрнохинная соль соотвѣтствовала эеирной пробѣ Либиха.

Эта проба, примѣнимая для опредѣленія болѣе крупныхъ примѣсей цинхонина, производится слѣдующимъ образомъ: 1 g. сѣрнохининной соли обливаютъ въ

толстостѣнный пробирокъ 10 ccm. эѳира уд. вѣса 0,726 и 2 ccm. амміака, затѣмъ пробирку плотно закупориваютъ и сильно взбалтываютъ. Должны получиться 3 слоя, остающіеся прозрачными даже при продолжительномъ стояніи. Помутнѣніе указывало бы на присутствіе цинхонина.

При не слишкомъ незначительномъ содержаніи цинхонидина въ изслѣдуемой сѣрнокислой соли, появляется ранѣе или позже, смотря по количеству перваго, выдѣленіе или выкристаллизованіе (содержащаго хининъ) цинхонидина.

Этой пробой опредѣляются 15—20% цинхонина + гидроцинхонина въ сѣрнокислой соли.

Чувствительнѣе описанной пробы Либиха является помѣщенная въ старую фармакопею

амміачная проба Kerner'a.

2 g. сѣрнокислой соли взбалтываютъ при 15° C. съ 20 ccm. перегнанной воды и фильтруютъ черезъ $^1/_2$ часа въ пробирку. Затѣмъ прибавляютъ медленно амміакъ, пока выдѣляющійся алкалоидъ вновь не растворится. При этомъ было поставлено условіемъ, чтобы не потребовалось болѣе 7 ccm. амміака.

Эта проба основывается на слѣдующихъ фактахъ: посторонніе алкалоиды растворяются въ холодной водѣ значительно легче сѣрнокислой соли. Подобный, насыщенный на холодѣ растворъ сѣрнокислой соли (содержащей посторонніе алкалоиды) содержитъ большее количество алкалоида, чѣмъ насыщенный при той же температурѣ растворъ чистой соли. Если къ такому раствору прибавляютъ амміакъ, то выдѣляются сперва свободные алкалоиды. Для растворенія послѣднихъ требуется еще извѣстное количество ѣдкаго амміака, которое будетъ тѣмъ больше, чѣмъ больше алкалоидовъ находилось въ растворѣ.

Но указанная цѣль достигается описанною пробою далеко не точно. На самомъ дѣлѣ фильтратъ химически чистаго сѣрнокислаго хинина требуетъ только 3,5—3,8 ccm. амміака для растворенія осадка, далѣе, количество требуемаго амміака растетъ довольно пропорціально, согласно увеличенію количества другихъ алкалоидовъ, и-о-химически примѣшанныхъ къ сѣрнокислой соли. Но если посторонніе алкалоиды были выкристаллизованы вмѣстѣ съ сѣрнокислой солью изъ одного общаго раствора, то въ назначенный для титрованія водный растворъ переходитъ самое незначительное количество послѣднихъ. При такихъ условіяхъ оказалось возможнымъ, по этой пробѣ считать удовлетворительною сѣрнокислую соль, содержащую до 12% посторонніхъ алкалоидовъ [1]).

De Vrij и Schaefer указали въ 1886 г. на большое количество постороннихъ алкалоидовъ въ продажной сѣрнокислой соли, удовлетворившей пробѣ Kerner'a, сообщили нѣсколько новыхъ способовъ опредѣленія сѣрнокислой соли и предложили цѣлесообразныя видоизмѣненія пробы Kerner'a.

Впослѣдствіи Kerner и Weller сообщили слѣдующее видоизмѣненіе [2]) Kerner'овской пробы, помѣщенное и въ нашу фармакопею.

Проба Kerner и Weller'a (Росс. фарм. изд. IV).

2 g. совершенно вывѣтрившейся при 50° соли (содержащей, слѣдовательно, только 2 частицы воды) взбалтываютъ въ пробиркѣ съ 20 ccm. воды и ставятъ на $^1/_2$ часа въ горячую воду въ 60—65°, при чемъ часто взбалтываютъ. Затѣмъ пробирку ставятъ въ воду въ 15° и оставляютъ тамъ на 2 часа при частомъ взбалтываніи. Наконецъ жидкость фильтруютъ и къ 5 ccm. ея при 15° C. мало по малу прибавляютъ при помощи бюретки растворъ ѣдкаго амміака 15° C. до тѣхъ поръ, пока образовавшійся при этомъ осадокъ совершенно не исчезнетъ и не образуется прозрачная жидкость. Для этого должно употребляться не болѣе 5 ccm. раствора амміака, уд. вѣса 0,960, содержащаго 10% безводнаго амміака.

Предѣльное количество 5 ccm. амміака, предписанное пробою, указываетъ на то, что фармакопея допускаетъ лишь самое ничтожное

---

[1]) См. L. Schaefer. Arch. Pharm. 1886. S. 844. Тамъ-же 1887. S. 64.
[2]) G. Kerner и A. Weller. Arch. Pharm. 1887. S. 723.

количество посторонних алкалоидов въ оффициальномъ сѣрнокисломъ хининѣ; но для достиженія удовлетворительныхъ результатовъ требуется строжайшее соблюденіе ниже приведенныхъ условій.

Химически чистая сѣрнохинная соль, приготовленная изъ нѣсколько разъ перекристаллизованной двусѣрной соли, даетъ при этой пробѣ фильтратъ, изъ котораго, смотря по качеству пропускной бумаги, первые 5 ccm. требуютъ для растворенія осадка 2—3—3,8 ccm. амміака. Слѣдующіе 5 ccm. требуютъ уже 3,8—4,1 ccm. амміака.

Чѣмъ это объяснить? Смотря по толщинѣ и плотности пропускной бумаги поглощается послѣднею сѣрнохинная соль изъ водныхъ растворовъ въ различномъ количествѣ. Изъ вторыхъ 5 ccm. фильтрата, насыщенная изъ первыхъ 5 ccm. бумага поглощаетъ значительно меньше хинина и вслѣдствіе этого вторая порція требуетъ больше амміака, превышающаго иногда указанную фармакопеею норму.

Schaefer, указывающій впервые на это обстоятельство [1]), показалъ, что насыщенный растворъ сѣрнохинной соли при фильтрованіи черезъ фильтръ, состоящій изъ нѣсколько слоевъ, можетъ лишиться даже всего хинина, такъ что фильтратъ не даетъ съ одною каплею амміака даже и помутнѣнія. Schaefer рекомендуетъ для указанной цѣли употребленіе какъ фильтровочнаго матеріала совершенно индифферентной къ алкалоиднымъ солямъ стекляной ваты.

При употребленіи стекляной ваты фильтратъ выше указанной пробы при химически чистомъ хининѣ требуетъ 4—4,3 ccm. амміака. Колебанія указываютъ на незначительное, оставшееся еще послѣ 2 часоваго охлажденія, пресыщеніе раствора сѣрнохинной соли.

Въ виду этого является необходимымъ употребленіе для фильтрованія стекляной ваты и предѣльное количество амміака въ 5 ccm. незначительною льготою для фабрикантовъ въ виду практическихъ условій.

При производствѣ пробы тщательно обращаютъ вниманіе на температуру въ 15° C. Повышеніе температуры на 1° C. можетъ увеличить количество расходуемаго амміака на 0,2—0,3 ccm.

Къ указаннымъ, иногда значительно измѣняющимъ окончательный результатъ, условіямъ прибавляется еще довольно незначительная чувствительность къ небольшимъ примѣсямъ цинхонидина. Нѣсколько процентовъ выкристаллизованнаго вмѣстѣ съ сѣрнохинною солью цинхонидина при этой пробѣ совершенно ускользаютъ отъ наблюденія.

Но несмотря на все это и при точномъ соблюденіи выше сказаннаго, проба оказывается значительно чувствительнѣе помѣщенной въ старую фармакопею.

На тѣхъ же началахъ основывается помѣщенная въ фармакопею

Амміачно-эѳирная проба Hesse,

которая характеризуется тѣмъ, что 1) сѣрнохинная соль въ водѣ въ 50—60° трудно растворяется, а сѣрнокислыя соли другихъ алкалоидовъ хинной коры—значительно легче и 2) взбалтываютъ остывшій растворъ, пресыщенный амміакомъ, съ извѣстнымъ количествомъ эѳира, достаточнымъ для растворенія находящагося въ растворѣ хинина, но не достаточнымъ для растворенія другихъ алкалоидовъ, если количество послѣднихъ превышаетъ извѣстную норму. — При производствѣ опыта

[1]) Pharm. Ztg. 1887. 320. Arch. Pharm. 1887. 1041.

поступаютъ слѣдующимъ образомъ: 1 g. испытуемой соли, предварительно высушенной при 100°, сильно взбалтывается съ 20 ccm. теплой воды въ 60°, затѣмъ остывшая жидкость фильтруется сквозь стеклянную вату и къ 5 ccm. жидкости, влитой въ сухую трубку (имѣющую въ діаметрѣ около 10—12 mm. и раздѣленную на ccm.), прибавляется точно 2 ccm. чистаго эѳира и 5 капель раствора ѣдкаго амміака, послѣ чего трубка закупоривается пробкою. Затѣмъ жидкость слегка взбалтывается, и оставляется на 2 часа въ покоѣ. Послѣ этого времени не должны быть замѣчаемы при помощи лупы въ плавающемъ надъ воднымъ растворомъ эѳирномъ слоѣ кристаллы постороннихъ алкалоидовъ. Если испытуемая сѣрнохинная соль содержитъ болѣе 0,25% сѣрноцинхониновой, 0,5% сѣрнохинидиновой и 1,0% сѣрноцинхонидиновой солей, то въ эѳирномъ слоѣ выдѣляются кристаллы, при чемъ зернистое строеніе послѣднихъ указываетъ на цинхонидинъ, концентрически группированныя иголки на цинхонинъ и хинидинъ. Если черезъ 12 часовъ эѳирный слой еще окажется свободнымъ отъ кристалловъ, то изслѣдуемая сѣрнохинная соль содержитъ менѣе 1% сѣрнокислаго цинхонидина.

Такъ какъ при всѣхъ способахъ изслѣдованія сѣрнохинной соли, основанныхъ на пробѣ Kerner'a, механическія смѣси сѣрнокислыхъ солей хинина, цинхонидина и гидрохинина относятся совершенно иначе, чѣмъ выкристаллизованныя изъ одного общаго раствора, то пробы, требующія при изслѣдованіи полное раствореніе алкалоидной смѣси, отличаются передъ первою значительными преимуществами, потому что чувствительность пробы къ постороннимъ алкалоидамъ можетъ быть во всякое время провѣрена посредствомъ контрольныхъ смѣсей химически чистыхъ солей соотвѣтствующихъ алкалоидовъ. Изъ подобныхъ пробъ заслуживаютъ вниманіе щавелевая проба Schaefer'a и хромовая проба de Vrij'a.

Щавелевая проба Schaefer'a [1]).

Послѣдняя основывается на томъ, что щавелевохинная соль въ водѣ значительно труднѣе растворяется, чѣмъ щавелевыя соли другихъ алкалоидовъ хинной коры:

щавелевохинная соль растворяется при 15° въ	1340	ч.	воды
щавелевогидрохининовая соль „ „	509	„	„
щавелевоцинхонидиновая соль „ „	140	„	„

1 g. сѣрнохинной соли, кристаллической (или 0,85 g. высушенной при 100°) помѣщаютъ въ небольшую тарированную колбочку и растворяютъ въ 35 ccm. перегнанной воды, нагрѣвая до кипѣнія. Затѣмъ прибавляютъ растворъ 0,3 g. нейтральной кристаллизованной щавелевокаліевой соли въ 5 ccm. и столько перегнанной воды, чтобы содержимое колбочки имѣло 41,3 g. Колбочку ставятъ въ теплую воду въ 20°, по временамъ взбалтываютъ, фильтруютъ по истеченіи $^1/_2$ часа черезъ стеклянную вату и прибавляютъ къ 10 ccm. фильтрата 1 каплю раствора ѣдкаго натра. Въ продолженіе нѣсколько минутъ не должно появляться мути, если изслѣдуемая соль была чиста.

Сѣрнохинная соль, приготовленная превращеніемъ простаго сѣрнокислаго хинина въ двусѣрнокислую соль и переведеніемъ послѣдней въ нейтральную (см. выше стр. 542), соотвѣтствуетъ указанной пробѣ.

По прибавленіи 1% сѣрнокислаго цинхонидина къ такой сѣрнохинной соли, ѣдкій натръ вызываетъ въ фильтратѣ муть.

$1^1/_2$% сѣрнокислаго цинхонидина узнаются подобнымъ образомъ въ сѣрнохинной соли, очищенной 2 кратнымъ перекристаллизовываніемъ двусѣрнокислой соли.

$2-2^1/_2$% примѣси вызываютъ такую же реакцію въ сѣрнохинной соли, полученной 4 кратнымъ перекристализовываніемъ двусѣрнокислой соли [2]).

Изъ этого слѣдуетъ:

а) на сколько трудно удаленіе послѣднихъ примѣсей постороннихъ алкалоидовъ изъ сѣрнохинной соли и

б) что сѣрнохинная соль, соотвѣтствующая щавелевой пробѣ, содержитъ maximum 2% постороннихъ алкалоидовъ (гидрохининъ + цинхонидинъ).

---

[1]) Arch. Pharm. 1887. S. 1040.
[2]) Pharm. Zeitg. 1887. № 100.

Хромовая проба de Vrij'a.

Эта проба основывается на томъ же принципѣ, какъ щавелевая проба. Сѣрнокислыя соли превращаются въ хромокислыя посредствомъ хромокаліевой соли. Отличающаяся трудною растворимостью хромохинная соль выкристаллизовывается, хромокислыя соли другихъ алкалоидовъ остаются въ маточномъ разсолѣ.

1 g. сѣрнохинной соли растворяютъ въ 40 ccm. воды, нагрѣвая до кипѣнія, прибавляютъ 6 ccm. 10%-раствора нейтральной хромокаліевой соли, даютъ остыть и къ фильтрату съ выдѣлившагося хромокислаго хинина прибавляютъ нѣсколько капель 10%-раствора ѣдкаго натра или—до наступленія щелочной реакціи.

Если сѣрнокислая соль содержитъ болѣе 8% сѣрноцинхонидиновой соли, то жидкость мутнѣетъ почти моментально при обыкновенной температурѣ; если послѣдней соли меньше 8%, то при обыкновенной температурѣ помутнѣніе является постепенно; при нагрѣваніи въ водяной банѣ помутнѣніе наступаетъ скорѣе, смотря по количеству цинхонидиновой соли.

По опытамъ автора имѣется возможность, доказывать даже 1% цинхонидина въ сѣрнокислой и другихъ растворимыхъ соляхъ хинина [1]).

Для полученія въ чистомъ видѣ цинхонидина изъ выдѣленной при помощи вышеописанныхъ пробъ изъ содержащаго цинхонидинъ хинина смѣси хинина съ первымъ служитъ:

Тетрасѣрнокислая проба Schaefer'a [2]).

Проба основана на томъ, что цинхонидинъ образуетъ тетрасѣрнокислую соль, растворимую въ спиртѣ значительно труднѣе, чѣмъ соотвѣтствующая соль хинина (и гидрохинина) и что, равно какъ двусѣрнокислая, такъ и тетрасѣрнокислая соли указанныхъ алкалоидовъ отличаются малою склонностью образовать двойныя соли:

1 g. смѣси свободныхъ основаній (цинхонидина съ хининомъ и гидрохининомъ) растворяютъ въ 9 g. безводнаго спирта и 3 g. 5%-сѣрной кислоты въ небольшой широкогорлой баночкѣ. Выкристаллизовываніе трудно растворимой въ избыткѣ кислоты цинхонидиновой соли поддерживается частымъ взбатываніемъ и охлажденіемъ смѣси. Черезъ сутки отфильтровываютъ, жидкость отсасываютъ посредствомъ насоса и соль промываютъ небольшимъ количествомъ безводнаго спирта, прибавляемаго каплями. Промытая соль просушивается на воздухѣ и взвѣшивается. Она соотвѣтствуетъ формулѣ $C_{19}H_{22}N_2O \cdot 2S_2HO_4 + 2H_2O$. Изъ чистаго цинхонидина переходитъ въ растворъ при указанномъ способѣ 0,05 g. свободнаго основанія.

Изъ полученной при описанной пробѣ тетрасѣрноцинхонидиновой соли можно приготовить химически чистый цинхонидинъ (точка плавленія 199° С.), осажденіемъ воднаго раствора соли посредствомъ ѣдкаго натра.

Отпускъ. Относительно отпуска сѣрнокислаго хинина въ рецептурѣ требуютъ напоминанія слѣдующія обстоятельства. Если врачемъ прописана микстура, состоящая изъ сѣрнокислаго хинина и какой либо водянистой жидкости, безъ указанія прибавленія сѣрной кислоты, то существуетъ общепринятое правило, сѣрнокислый хининъ отпускать въ прозрачномъ растворѣ, а именно, прибавлять на каждые 0,05 g. (1 гранъ) сѣрнокислаго хинина одну каплю разведенной сѣрной кислоты. Если въ микстуру входятъ еще какіе либо кислые соки, то достаточно будетъ половины разведенной кислоты. Но слѣдуетъ замѣтить, что кислоту не наливаютъ непосредственно на всыпанную въ стклянку хинную соль, а послѣднюю предварительно смѣшиваютъ съ нѣсколькими каплями воды или предписаннымъ сиропомъ. Въ другомъ случаѣ образуется изъ хинной соли и кислоты твердая масса, требующая иногда болѣе 1/2 часа времени, чтобы раствориться въ прибавляемой впослѣдствіи водѣ.

Если сѣрнокислый хининъ назначенъ въ микстурахъ съ Succus Liquiritiae, слизистыми веществами (Tragacantha, Salep) ду-

---

[1]) Jahresb. d. Pharm. 25 Jahrg. S. 418 изъ Journal de Pharm. d'Anvers, Январь 1890.

[2]) Pharm. Zeitg. 1887. 97.

бильнохинная соль содержитъ отъ 30—32% хинина, что соотвѣтствуетъ приблизительно формулѣ: $C_{20}H_{21}N_2O_2 . 2\,C_{11}H_{10}O_9$.

Испытаніе. 1) Сильно разбавленный растворъ (1 : 2000), отъ прибавленія капли раствора хлорнаго желѣза, окрашивается въ сине-черный цвѣтъ. Подобное окрашиваніе получается съ хлорнымъ желѣзомъ въ растворахъ, приготовленныхъ легкимъ взбалтываніемъ препарата съ водою или спиртомъ. При кипяченіи препарата съ водою или спиртомъ получаются растворы, дающіе съ тѣмъ же реактивомъ осадки дубильножелѣзной соли.

2) Подкисленный азотною кислотою водный растворъ испытуемой соли (1 : 50), профильтрованный и смѣшанный съ сѣроводородною водою, не долженъ измѣняться. Отъ растворовъ азотносеребряной и азотнобаріевой солей—не должно тотчасъ же происходить мутности.

Требованіе, что отъ азотнобаріевой соли не должно тотчасъ же происходить мутности,—слишкомъ строгое, такъ какъ приготовленная изъ сѣрнохинной соли дубильная соль всегда содержитъ немного сѣрной кислоты, что, впрочемъ, для доброкачественности препарата не можетъ имѣть никакого значенія. Испытаніе производится, какъ слѣдуетъ:

Къ 1 g. дубильнохинной соли прибавляютъ 50 ccm. перегнанной воды и 10 капель азотной кислоты. Взбалтываютъ нѣкоторое время и къ нѣсколькимъ ccm. фильтрата прибавляютъ порознь сѣроводородную воду, растворы азотносеребряной и азотнобаріевой солей. Сѣроводородъ не долженъ вызывать никакихъ измѣненій (отсутствіе извѣстныхъ металловъ). Соли мѣди или свинца, напр., дали бы черныя окрашиванія или такіе же осадки). Азотносеребряная соль должна вызвать лишь слабую опалесценцію. Легкое помутнѣніе по прибавленіи азотнобаріевой соли должно быть допускаемо.

3) 1 g. дубильнохинной соли смѣшиваютъ въ градуированномъ цилиндрѣ съ 4 ccm. воды и съ растворомъ ѣдкаго натра до сильно щелочной реакціи; затѣмъ эту смѣсь взбалтываютъ съ 10 ccm. эѳира, эѳирный слой снимаютъ при помощи пипетки и водную жидкость еще нѣсколько (2) разъ взбалтываютъ съ 10 ccm. эѳира, послѣ чего эѳирныя извлеченія выпариваютъ, остатокъ высушиваютъ при 100° и взвѣшиваютъ. Послѣдній долженъ вѣсить не менѣе 0,3 g.

Для опредѣленія чистоты находящагося въ препаратѣ хинина берутъ для опыта болѣе значительное количество дубильнохинной соли, около 6 g. и выдѣляютъ хининъ по выше указанному способу. Полученный при этомъ хининъ растворяютъ при осторожномъ нагрѣваніи въ 20 ч. спирта и точно растворъ нейтрализуютъ разведенною сѣрною кислотою. Затѣмъ выпариваютъ спиртъ и поступаютъ съ оставшимся сѣрнокислымъ хининомъ какъ указано при испытаніи сѣрнохинной соли на стр. 544.

4) При накаливаніи 1 g. препарата на платиновой пластинкѣ не должно получаться вѣсомаго остатка (органическія вещества).

Сохраненіе. Препаратъ сохраняется въ хорошо закупоренной банкѣ въ темномъ мѣстѣ.

Примѣненіе. Дубильнохинная соль соединяетъ въ себѣ дѣйствіе хинина и дубильной кислоты, но дѣйствіе перваго при этомъ выступаетъ лишь очень медленно. По этому препаратъ примѣняется только тамъ, гдѣ имѣется въ виду постепенное дѣйствіе хинина, т. е. какъ roborans. Въ такихъ случаяхъ, гдѣ ожидается быстрое

дѣйствіе хинина, данный препаратъ не назначается. Какъ roborans, при поносахъ, противъ ночныхъ потовъ, при коклюшѣ его даютъ по 0,2—0,5 g. до 3 разъ въ день въ порошкахъ или пилюляхъ. Наружно онъ нашелъ себѣ примѣненіе въ помадахъ, какъ средство противъ выпаденія волосъ.

Chininum tannicum insipidum впервые предлагалъ Rozsnyay, какъ отличающійся совершеннымъ отсутствіемъ горькаго вкуса хинный препаратъ. По Haaxmann'у приготовленный при помощи немного сѣрной кислоты растворъ 1 ч. сѣрнохинной соли въ 30—40 ч. воды осаждаютъ амміакомъ въ незначительномъ избыткѣ, растворяютъ хорошо промытый хининъ въ 10 ч. спирта уд. в. 0,82, прибавляютъ столько воды, чтобы растворъ оставался еще прозрачнымъ при температурѣ водяной бани и помѣщаютъ его мало-по-малу въ растворъ 3 ч. таннина въ 60 ч. воды. Осадокъ промывается теплою водою, пока фильтратъ не лишится вяжущаго вкуса и просушивается.

*135. Chinoïdinum.

Chininum amorphum fuscum. Chinoïdina. Хиноидинъ. Chinoïdin. Quinoïdine.

Исторія. Хиноидинъ выдѣленъ изъ хинной корки впервые въ 1822 г. Buchholz'омъ и опредѣленъ какъ хинный алкалоидъ Sertürner'омъ (1828). Онъ представляетъ смѣсь не кристаллизующихся, слѣдовательно—аморфныхъ алкалоидовъ, добываемыхъ при полученіи хинина и другихъ хинныхъ алкалоидовъ. Только въ 1842 г. онъ обратилъ на себя вниманіе врачей какъ дешевое противолихорадочное средство. Въ послѣднее время онъ вытѣсняется чистыми солями хинина, допускающими болѣе точную дозировку.

Торговые сорта. Въ торговлѣ различаютъ простой, очищенный и чистый хиноидинъ (Chinoïdinum crudum, depuratum, purissimum). Средній сортъ (Ch. depuratum) помѣщенъ въ фармакопею. Онъ получается изъ простаго хиноидина растворѐніемъ въ разведенной соляной или уксусной кислотахъ и осажденіемъ въ первомъ случаѣ посредствомъ угленатріевой соли или ѣдкаго натра, во второмъ случаѣ—посредствомъ ѣдкаго амміака и промываніемъ осадка горячею водою, просушиваніемъ и превращеніемъ въ палочки или плитки. При повтореніи всей этой процедуры получаютъ Chinoïdinum purissimum.

Свойства. Хиноидинъ поступаетъ въ продажу въ цилиндрическихъ кускахъ, 3—4 пальца толщиною, или въ плиткахъ или безформенныхъ кускахъ, завернутыхъ въ станіоль или восковую бумагу. Онъ представляетъ аморфную, почти черную, смолистую массу, по краямъ просвѣчивающую, съ блестящимъ раковистымъ изломомъ; безъ запаха, горькаго вкуса. При 100° онъ размягчается. Хиноидинъ не растворяется въ водѣ, легко растворяется въ спиртѣ, образуя растворъ щелочной реакціи; растворяется также въ разведенныхъ кислотахъ, особенно въ соляной.

Раньше хиноидинъ считали за аморфный хининъ. Но послѣднія изслѣдованія и опыты доказали, что хиноидинъ торговли представляетъ смѣсь нѣсколькихъ алкалоидовъ, находящихся уже въ готовомъ видѣ въ хинной корѣ или представляющихъ продукты разложенія хинныхъ алкалоидовъ. Главными составными частями хиноидина являются аморфный хинидинъ и цинхонидинъ, затѣмъ хиницинъ, цинхоницинъ и цинхонинъ. См. также Cort. Chinae.

бильнохинная соль содержитъ отъ 30—32% хинина, что соотвѣтствуетъ приблизительно формулѣ: $C_{20}H_{21}N_2O_2 . 2\,C_{11}H_{10}O_9$.

Испытаніе. 1) Сильно разбавленный растворъ (1 : 2000), отъ прибавленія капли раствора хлорнаго желѣза, окрашивается въ сине-черный цвѣтъ. Подобное окрашиваніе получается съ хлорнымъ желѣзомъ въ растворахъ, приготовленныхъ легкимъ взбалтываніемъ препарата съ водою или спиртомъ. При кипяченіи препарата съ водою или спиртомъ получаются растворы, дающіе съ тѣмъ же реактивомъ осадки дубильножелѣзной соли.

2) Подкисленный азотною кислотою водный растворъ испытуемой соли (1 : 50), профильтрованный и смѣшанный съ сѣроводородною водою, не долженъ измѣняться. Отъ растворовъ азотносеребряной и азотнобаріевой солей—не должно тотчасъ же происходить мутности.

Требованіе, что отъ азотнобаріевой соли не должно тотчасъ же происходить мутности,—слишкомъ строгое, такъ какъ приготовленная изъ сѣрнохинной соли дубильная соль всегда содержитъ немного сѣрной кислоты, что, впрочемъ, для доброкачественности препарата не можетъ имѣть никакого значенія. Испытаніе производится, какъ слѣдуетъ:

Къ 1 g. дубильнохинной соли прибавляютъ 50 ccm. перегнанной воды и 10 капель азотной кислоты. Взбалтываютъ нѣкоторое время и къ нѣсколькимъ ccm. фильтрата прибавляютъ порознь сѣроводородную воду, растворы азотносеребряной и азотнобаріевой солей. Сѣроводородъ не долженъ вызывать никакихъ измѣненій (отсутствіе извѣстныхъ металловъ). Соли мѣди или свинца, напр., дали бы черныя окрашиванія или такіе же осадки). Азотносеребряная соль должна вызвать лишь слабую опалесценцію. Легкое помутнѣніе по прибавленіи азотнобаріевой соли должно быть допускаемо.

3) 1 g. дубильнохинной соли смѣшиваютъ въ градуированномъ цилиндрѣ съ 4 ccm. воды и съ растворомъ ѣдкаго натра до сильно щелочной реакціи; затѣмъ эту смѣсь взбалтываютъ съ 10 ccm. эѳира, эѳирный слой снимаютъ при помощи пипетки и водную жидкость еще нѣсколько (2) разъ взбалтываютъ съ 10 ccm. эѳира, послѣ чего эѳирныя извлеченія выпариваютъ, остатокъ высушиваютъ при 100° и взвѣшиваютъ. Послѣдній долженъ вѣсить не менѣе 0,3 g.

Для опредѣленія чистоты находящагося въ препаратѣ хинина берутъ для опыта болѣе значительное количество дубильнохинной соли, около 6 g. и выдѣляютъ хининъ по выше указанному способу. Полученный при этомъ хининъ растворяютъ при осторожномъ нагрѣваніи въ 20 ч. спирта и точно растворъ нейтрализуютъ разведенною сѣрною кислотою. Затѣмъ выпариваютъ спиртъ и поступаютъ съ оставшимся сѣрнокислымъ хининомъ какъ указано при испытаніи сѣрнохининой соли на стр. 544.

4) При накаливаніи 1 g. препарата на платиновой пластинкѣ не должно получаться вѣсомаго остатка (органическія вещества).

Сохраненіе. Препаратъ сохраняется въ хорошо закупоренной банкѣ въ темномъ мѣстѣ.

Примѣненіе. Дубильнохинная соль соединяетъ въ себѣ дѣйствіе хинина и дубильной кислоты, но дѣйствіе перваго при этомъ выступаетъ лишь очень медленно. По этому препаратъ примѣняется только тамъ, гдѣ имѣется въ виду постепенное дѣйствіе хинина, т. е. какъ roborans. Въ такихъ случаяхъ, гдѣ ожидается быстрое

дѣйствіе хинина, данный препаратъ не назначается. Какъ roborans, при поносахъ, противъ ночныхъ потовъ, при коклюшѣ его даютъ по 0,2—0,5 *g.* до 3 разъ въ день въ порошкахъ или пилюляхъ. Наружно онъ нашелъ себѣ примѣненіе въ помадахъ, какъ средство противъ выпаденія волосъ.

Chininum tannicum insipidum впервые предлагалъ Rozsnyay, какъ отличающійся совершеннымъ отсутствіемъ горькаго вкуса хинный препаратъ. По Haax-mann'у приготовленный при помощи немного сѣрной кислоты растворъ 1 ч. сѣрнохинной соли въ 30—40 ч. воды осаждаютъ амміакомъ въ незначительномъ избыткѣ, растворяютъ хорошо промытый хининъ въ 10 ч. спирта уд. в. 0,82, прибавляютъ столько воды, чтобы растворъ оставался еще прозрачнымъ при температурѣ водяной бани и помѣщаютъ его мало-по-малу въ растворъ 3 ч. таннина въ 60 ч. воды. Осадокъ промывается теплою водою, пока фильтратъ не лишится вяжущаго вкуса и просушивается.

*135. Chinoïdinum.

Chininum amorphum fuscum. Chinoïdina. Хиноидинъ. Chinoïdin. Quinoïdine.

Исторія. Хиноидинъ выдѣленъ изъ хинной корки впервые въ 1822 г. Buchholz'омъ и опредѣленъ какъ хинный алкалоидъ Sertürner'омъ (1828). Онъ представляетъ смѣсь не кристаллизующихся, слѣдовательно—аморфныхъ алкалоидовъ, добываемыхъ при полученіи хинина и другихъ хинныхъ алкалоидовъ. Только въ 1842 г. онъ обратилъ на себя вниманіе врачей какъ дешевое противолихорадочное средство. Въ послѣднее время онъ вытѣсняется чистыми солями хинина, допускающими болѣе точную дозировку.

Торговые сорта. Въ торговлѣ различаютъ простой, очищенный и чистый хиноидинъ (Chinoïdinum crudum, depuratum, purissimum). Средній сортъ (Ch. depuratum) помѣщенъ въ фармакопею. Онъ получается изъ простаго хиноидина растворѐніемъ въ разведенной соляной или уксусной кислотахъ и осажденіемъ въ первомъ случаѣ посредствомъ углекатріевой соли или ѣдкаго натра, во второмъ случаѣ—посредствомъ ѣдкаго амміака и промываніемъ осадка горячею водою, просушиваніемъ и превращеніемъ въ палочки или плитки. При повтореніи всей этой процедуры получаютъ Chinoïdinum purissimum.

Свойства. Хиноидинъ поступаетъ въ продажу въ цилиндрическихъ кускахъ, 3—4 пальца толщиною, или въ плиткахъ или безформенныхъ кускахъ, завернутыхъ въ станіоль или восковую бумагу. Онъ представляетъ аморфную, почти черную, смолистую массу, по краямъ просвѣчивающую, съ блестящимъ раковистымъ изломомъ; безъ запаха, горькаго вкуса. При 100° онъ размягчается. Хиноидинъ не растворяется въ водѣ, легко растворяется въ спиртѣ, образуя растворъ щелочной реакціи; растворяется также въ разведенныхъ кислотахъ, особенно въ соляной.

Раньше хиноидинъ считали за аморфный хининъ. Но послѣднія изслѣдованія и опыты доказали, что хиноидинъ торговли представляетъ смѣсь нѣсколькихъ алкалоидовъ, находящихся уже въ готовомъ видѣ въ хинной корѣ или представляющихъ продукты разложенія хинныхъ алкалоидовъ. Главными составными частями хиноидина являются аморфный хинидинъ и цинхонидинъ, затѣмъ хиницинъ, цинхоницинъ и цинхонинъ. См. также Cort. Chinae.

Испытаніе. 1) Къ хиноидину не должно быть подмѣшано экстрактовъ, смолъ и другихъ посторонніхъ веществъ. — При взбалтываніи хиноидина съ горячею водою и процѣживаніи жидкости, послѣдняя должна быть прозрачною и безцвѣтною. — При кипяченіи воды съ хиноидиномъ въ широкой пробиркѣ послѣдній плавится въ прозрачную, бурую жидкость, которая плаваетъ на горячей водѣ, но опускается на дно при охлажденіи. Жидкость должна быть прозрачною и безцвѣтною; въ случаѣ присутствія сабура или другихъ экстрактовъ она была бы желтою или бурою.

2) Хиноидинъ долженъ почти весь растворяться въ подкисленной водѣ, въ 10 ч. спирта и не долженъ растворяться въ эѳирѣ. — a) 1 g. хиноидина растворяютъ въ 2 — 3 ccm. разведенной сѣрной кислоты и растворъ разбавляютъ водою до 100 ccm. Смолы остались бы нерастворенными. — b) При растореніи въ спиртѣ можно пользоваться осторожнымъ нагрѣваніемъ, послѣ чего раствору даютъ остыть (для опредѣленія нерастворимыхъ въ спиртѣ веществъ).

3) При накаливаніи въ платиновой ложечкѣ не должно получаться болѣе 0,7% золы.

4) Если въ слабо подкисленный водный растворъ хиноидина положить пластинку блестящаго желѣза, то она не должна покрываться металлическою мѣдью.

Сохраненіе не требуетъ никакихъ предосторожностей.

Примѣненіе. Хиноидинъ употребляется вмѣсто хинина въ спиртномъ растворѣ, въ пилюляхъ и порошкахъ по 0,2 — 0,5 — 1,0 g. по 2 — 4 раза въ день. Хиноидинъ служитъ только какъ противолихорадочное средство и въ небольшихъ дозахъ какъ stomachicum. Какъ roborans онъ значительно уступаетъ хинину.

---

136. Chloralum formamidatum.

Chloralamidum. Хлоралформамидъ. Хлораламидъ.

Исторія. Подъ названіемъ „Chloralamidum“ было предложено въ 1889 г. какъ снотворное v. Mering'омъ, Reichmann'омъ, Hagen и Hüfler'омъ соединеніе хлорала съ формамидомъ, предъявленное для привилегіи Chem. Fabr. auf Actien vorm. E. Schering. Въ фармакопею средство помѣщено подъ болѣе подходящимъ названіемъ „Chloralum formamidatum“. Гомологъ этого соединенія „хлоралацетамидъ“ былъ уже давно извѣстенъ, приготовленъ Jacobsen'омъ и изученъ Schiff'омъ, Wallach'омъ и др.

Приготовленіе. Послѣднее производится простымъ соединеніемъ равныхъ частицъ безводнаго хлорала (не хлоралгидрата) и формамида. О хлоралѣ см. Chloralum hydratum.

Формамидъ $H.CONH_2$ представляетъ амидъ муравьиной кислоты и получается въ техникѣ нагрѣваніемъ до 230° муравьиноамміачной соли подъ давленіемъ:

$$HCO\boxed{O}\boxed{NH_2}\boxed{H_2} = H_2O + H.CONH_2$$

муравьиноамміачная соль — формамидъ.

Онъ имѣетъ видъ почти безцвѣтной, сиропообразной (похожей на молочную кислоту) жидкости, перегоняющейся при 192—195°, отчасти разлагаясь.

137. Chloralum hydratum.

Hydras chloralis. Chloralum hydricum. Хлоралгидратъ. Chloralhydrat. Chloralhydrate. Hydrate of chloral.

Исторія. Хлоралъ и хлоралгидратъ открыты въ 1832 г. Liebig'омъ при дѣйствіи хлора на спиртъ; Dumas опредѣлилъ въ 1834 г. составъ хлорала, Städeler показалъ, что послѣдній образуется также при перегонкѣ крахмала съ марганцомъ и соляною кислотою. Въ 1869 г. O. Liebreich открылъ въ хлоралгидратѣ вѣрное снотворное. Съ тѣхъ поръ онъ быстро укоренился въ медицинѣ и до сихъ поръ еще не былъ превзойденъ ни однимъ средствомъ. Liebreich'у принадлежатъ также не малыя заслуги въ добываніи способовъ приготовленія хлоралгидрата въ большихъ размѣрахъ.

Надо замѣтить, что въ химіи подразумѣваютъ подъ названіемъ хлорала всегда безводное соединеніе $CCl_3 . CHO$, между тѣмъ какъ гидратъ послѣдняго $CCl_3 CHO . H_2O$ всегда опредѣляется какъ „хлоралгидратъ“. Распространенная между врачами привычка, хлоралгидратъ называть просто хлораломъ, заслуживаетъ порицанія.

Приготовленіе. Приготовленіе производится на фабрикахъ, исключительно по способу Liebig'a; способу Städeler'a не удалось укорениться въ практикѣ. Приготовленіе въ фармацевтической лабораторіи не имѣетъ никакой выгоды и можетъ быть рекомендовано какъ учебный препаратъ только тогда, когда имѣются всѣ необходимые аппараты и приспособленія, и работающій обладаетъ необходимою для этого опытностью. — Но безусловно можно рекомендовать покупку безводнаго хлорала и превращеніе послѣдняго съ учебною цѣлью въ болѣе извѣстные продукты присоединенія (см. ниже).

Приготовленіе основывается на томъ, что подъ дѣйствіемъ хлора на спиртъ образуется сперва хлоралалкоголятъ, а изъ послѣдняго—безводный хлоралъ, который въ свою очередь превращается въ хлоралгидратъ, прибавленіемъ соотвѣтствующаго формулѣ количества воды.

Просушенный хлорный газъ пропускаютъ въ безводный спиртъ, въ началѣ при хорошемъ охлажденіи, чтобы задерживать очень бурно появляющуюся реакцію. Хлоръ дѣйствуетъ на спиртъ, выдѣляя соляную кислоту, которая въ приставленномъ пріемникѣ поглощается водою. Пропусканіе хлора въ спиртъ продолжается до тѣхъ поръ, пока не прекратится выдѣленіе соляной кислоты. Затѣмъ температура смѣси медленно поднимается, наконецъ до 100° и въ это время продолжается пропусканіе хлора, причемъ снова начинается выдѣленіе соляной кислоты. Это продолжается до тѣхъ поръ, пока продуктъ реакціи не дастъ съ водою прозрачный растворъ. Прибавленіе хлора должно быть произведено безпрерывно и продолжается, даже при небольшихъ размѣрахъ, нѣсколько дней.

При охлажденіи жидкость застываетъ въ кашицу изъ хлоралалкоголята, образовавшагося соединеніемъ готоваго хлорала съ неразложившимся еще спиртомъ.

Этотъ продуктъ обрабатываютъ (взбалтываютъ) нѣсколько разъ съ крѣпкою сѣрною кислотою, поглощающею спиртъ и получаютъ посредствомъ перегонки кипящій при 94°C., безводный, жидкій хлоралъ, который очищается повторною перегонкою надъ углекальціевою солью.

Для превращенія безводнаго хлорала въ хлоралгидратъ прибавляютъ быстро при безпрерывномъ помѣшиваніи къ 147,5 ч. хлорала, въ нѣсколько пріемовъ, 18 ч. воды (на 100 ч. хлорала = 12,2 ч. воды). Значительно нагрѣваясь, хлоралъ поглощаетъ воду и превращается въ хлоралгидратъ. Еще теплую жидкость разливаютъ въ плоскія фарфоровыя чашки (или стеклянныя кюветки) и даютъ ей тамъ остыть, покрывая сосуды стеклянными пластинками, чтобы по возможности препятствовать испаренію.

Остывшая кристаллическая масса превращается перекристаллизовываніемъ изъ бензина въ извѣстные сухіе кристаллы (Chloralhydrat Liebreich).

$$\underset{\text{формамидъ}}{H.CONH_2} + H_2O = \underset{\text{муравьиноамміачная соль}}{HCO_2NH_4}$$

Согласно формулѣ и способу приготовленія хлоралформамидъ содержитъ 76,6% безводнаго хлорала и 23,4% формамида.

Испытаніе. Формамидъ образуетъ бѣлые, безцвѣтные кристаллы, безъ запаха, растворимые въ 20 ч. воды. (Кристаллы хлоралгидрата прозрачны, съ характернымъ запахомъ и очень легко растворяются въ водѣ).

Растворъ хлораламида въ 10 ч. спирта не долженъ окрашивать синюю лакмусовую бумагу краснымъ цвѣтомъ (свободная муравьиная, соляная кислоты какъ продукты разложенія препарата). Водный растворъ имѣетъ слабокислую реакцію. — Въ томъ же спиртномъ растворѣ отъ прибавленія раствора азотносеребряной соли не должно тотчасъ же образоваться мутности. Бѣлая муть могла бы имѣть причиною соляную кислоту (въ разложившемся препаратѣ) или свободный формамидъ, но послѣдняя примѣсь понизила бы еще температуру плавленія. Наблюденіе производится сейчасъ-же, такъ какъ черезъ короткое время является красное окрашиваніе даже въ чистомъ препаратѣ, содержащемъ въ спиртномъ растворѣ азотносеребряную соль (вслѣдствіе возстановленія послѣдней).

При нагрѣваніи хлораламидъ улетучивается (остатокъ: неорганическія вещества), не выдѣляя горючихъ паровъ. Послѣднее испытаніе имѣетъ цѣлью, отличить хлораламидъ отъ хлоралалкоголята и отъ уретана, которые оба при нагрѣваніи отщепляютъ спиртъ и, вслѣдствіе этого, выдѣляютъ горючіе пары. Выраженіе фармакопеи не совсѣмъ точно; слѣдовало бы сказать: при нагрѣваніи хлораламидъ улетучивается, не выдѣляя легко воспламеняющихся паровъ. такъ какъ опытъ показываетъ, что пары хлораламида несомненно горючи. При опытѣ, произведенномъ съ достаточною внимательностью, можно наблюдать одни за другими, горючіе пары хлорала и ціанистоводородной кислоты.

Сохраненіе. Съ предосторожностью (списокъ Б.), въ хорошо закупоренной банкѣ. По существующимъ пока наблюденіямъ хлоралформамидъ не измѣняется подъ дѣйствіемъ свѣта.

Примѣненіе. Хлоралформамидъ употребляется какъ снотворное. Его дѣйствіе основывается на томъ, что въ кровяныхъ путяхъ онъ расщепляется на хлоралъ и мурявьиноамміачную соль. Какъ на преимущество, отличающее его отъ хлоралгидрата, указываютъ на то, что онъ не вліяетъ на дыханіе и дѣятельность сердца, не понижаетъ давленія крови и не задерживаетъ процесса пищеваренія, но по Langgaard'y все это вѣрно лишь въ ограниченномъ размѣрѣ. Снотворная доза равняется 1—2—3 g. Фармакопея опредѣляетъ:

Высшій однократный пріемъ : 1 драхма = 3,75 g.
Высшій суточный пріемъ : 2 драхмы = 7,5 g.

Хлоралформамидъ выдѣляется изъ организма, равно какъ и хлоралгидратъ, черезъ мочу въ видѣ урохлораловой кислоты, см. хлоралгидратъ.

Растворы хлоралформамида въ водѣ приготовляются, по выше приведеннымъ причинамъ, безъ нагрѣванія.

Испытаніе. Какъ на реакціи для опредѣленія тождества препарата фармакопея указываетъ на слѣдующія. 1) При нагрѣваніи раствора хлоралгидрата съ ѣдкимъ амміакомъ и растворомъ азотносеребряной соли возстановляется серебро. Въ пробиркѣ смѣшиваютъ 10 капель раствора азотносеребряной соли съ 15 ccm. воды, прибавляютъ 0,1 g. хлоралгидрата, растворяютъ при осторожномъ взбалтываніи и прибавляютъ каплю амміака. Если теперь пробирку провести нѣсколько разъ черезъ спиртовое пламя, то получится роскошное зеркало серебра. (Подобное явленіе наблюдается и у другихъ алдегидовъ, но не у одного такъ легко и ясно, какъ у хлоралгидрата).

2) При кипяченіи 2 ccm. раствора хлоралгидрата (1 : 10,000) съ 0,1 g. резорцина и 10 каплями раствора ѣдкаго натра образуется пурпуровое окрашиваніе жидкости.

3) При взбалтываніи и слабомъ нагрѣваніи хлоралгидрата съ растворомъ ѣдкаго натра или кали образуются 2 слоя жидкости, изъ которыхъ, верхній, сперва мутный, но потомъ сдѣлающійся прозрачнымъ, содержитъ муравьинонатріевую или каліевую соль въ водномъ растворѣ, а нижній слой состоитъ изъ (70—71%) хлороформа (см. также теорію). Разложеніе производится даже углекислыми щелочами.

4) При растираніи равныхъ частей хлоралгидрата, тимола и ѣдкой извести смѣсь принимаетъ ярко красный цвѣтъ.

При испытаніи на чистоту производятся слѣдующія реакціи:

1) Спиртный растворъ испытуемаго хлоралгидрата (1 : 10) не долженъ тотчасъ же окрашивать синюю лакмусовую бумагу въ красный цвѣтъ. Водные растворы всегда отличаются слабо кислою реакціею, по этому испытаніе на кислоты (соляную, трихлоруксусную кислоты) производится въ спиртномъ растворѣ.

2) Водный растворъ, отъ прибавленія раствора азотносеребряной соли, не долженъ тотчасъ же образовать мутности. Если послѣ прибавленія серебра появилась тотчасъ же муть и бурое окрашиваніе (возстановленіе) то имѣется препаратъ, уже разложившійся.

3) При слабомъ нагрѣваніи хлоралгидрата съ сѣрною кислотою, послѣдняя не должна бурѣть (отъ посторонніхъ органическихъ веществъ).

4) При нагрѣваніи хлоралгидрата въ реактивной трубкѣ, пары не должны воспламеняться отъ огня (отъ хлоралалкоголята или уретана, дающихъ при нагрѣваніи легко воспламеняющіеся спиртные пары. Выраженіе фармакопеи здѣсь не совсѣмъ точно, такъ какъ при нагрѣваніи на платиновой пластинкѣ хлоралгидратъ собственно выдѣляетъ горючіе пары; слѣдовало бы сказать: не должны выдѣляться легко воспламеняющіеся пары.—При дальнѣйшемъ нагрѣваніи не должно получаться никакого остатка.

Сохраненіе. Съ предосторожностью (списокъ Б.). Такъ какъ подъ дѣйствіемъ дневнаго и солнечнаго свѣта хлоралгидратъ принимаетъ кислую реакцію и даже при обыкновенной температурѣ немного улетучивается, то сохраненіе его въ хорошо закупоренныхъ банкахъ изъ темнаго стекла является необходимостью. Растворы хлоралгидрата не должны быть приготовляемы съ горячею водою, по тому что послѣдняя его быстро разлагаетъ. По той же причинѣ нельзя держать въ запасѣ водные растворы хлоралгидрата, а также и спиртные.

Дѣйствіе и примѣненіе. Хлоралгидратъ отличается противогнилостными и противобродильными совойствами. Въ 5%-водномъ растворѣ отлично сохраняются какъ растенія, такъ и животныя. Въ сухомъ видѣ или въ крѣпкомъ растворѣ онъ дѣйствуетъ раздражительно, прижигаетъ раны и слизистую оболочку.

Внутрь, принятый по 2 g. (лучше всего въ слабомъ водномъ растворѣ, не раздражающемъ желудокъ), онъ вызываетъ у человѣка спокойный сонъ. Сонъ достигается насильственно, слѣдовательно хлоралгидратъ есть narcoticum. При болѣзняхъ сердца большія дозы хлоралгидрата, даже послѣдній вообще, должны быть избѣгаемы.

Высшій однократный пріемъ: 48 гранъ = 3 g.

Высшій суточный пріемъ: $1^1/_2$ драхмы = 5,6 g.

Послѣ токсическихъ дозъ послѣдуетъ смерть отъ порока сердца. Противоядіе: возбуждающія (кофе, коньякъ и проч.), искусственное дыханіе, раздраженіе кожи, подкожно стрихнинъ.

Выдѣленіе хлорала происходитъ черезъ мочу, отчасти-ли или во всемъ количествѣ—еще неизвѣстно, въ видѣ урохлораловой кислоты $C_7H_{12}Cl_2O_6$, вслѣдствіе присутствія послѣдняго моча дѣлается влѣвовращающею и возстановляетъ растворъ Фелинга.

Аптекарь долженъ остерегаться, вслѣдствіе не ясно написаннаго рецепта (какъ Hydr. chlor. = Hydras chloralis), смѣшивать Chloralum hydratum съ Hydrargyrum chloratum.

Теоретическія данныя. Хлоралъ безводный = трихлоралдегидъ CCl_3CHO, получается, какъ уже сказано, обработкою хлоралалкоголята или хлоралгидрата крѣпкою сѣрною кислотою и послѣдовательною перегонкою.

Легко подвижная, безцвѣтная жидкость съ удушливымъ запахомъ. Точка кипѣнія 94°C.

Оставленный въ покоѣ, скорѣе при взбалтываніи съ крѣпкою сѣрною кислотою, онъ переходитъ въ бѣлую, фарфоровидную модификацію, въ парахлоралъ или метахлоралъ (по всей вѣроятности = трихлоралъ $[CCl_3CHO]_3$). Послѣдній въ водѣ, спиртѣ и эоирѣ не растворяется, но превращается посредствомъ перегонки снова въ обыкновенный хлоралъ.—При нагрѣваніи съ дымящеюся сѣрною кислотою хлоралъ превращается въ хлоралидъ $C_5H_2Cl_6O_3$, т. плавл. 114 — 115°, т. кипѣнія 268°.

Окисленіемъ онъ превращается въ трихлоруксусную кислоту. См. Acidum trichloraceticum.

Дѣйствіемъ ѣдкихъ и углекислыхъ щелочей хлоралъ расщепляется на хлороформъ и муравьиную кислоту:

$$CCl_3\boxed{CHO + KO}H + CCl_3H + HCO_2K$$

хлоралъ — ѣдкій кали — хлороформъ — муравьинокаліевая соль.

Съ другими алдегидами хлоралъ раздѣляетъ способность присоединенія. При освобожденіи двойной связи кислороднаго атома въ алдегидной группѣ происходитъ химическое соединеніе съ цѣлымъ рядомъ веществъ. Такъ напр. получается

1) Изъ хлорала + воды = хлоралгидратъ:

$$CCl_3C\overset{O}{\underset{H}{<}} + \overset{H}{\underset{OH}{|}} = CCl_3-C\overset{OH}{\underset{OH}{<}}{}^{H}$$

хлоралгидратъ.

2) Изъ 1 частицы хлорала + 1 частицы спирта = хлоралалкоголятъ:

$$CCl_3C\overset{O}{\underset{H}{<}} + \overset{H}{\underset{OC_2H_5}{|}} = CCl_3.C\overset{OH}{\underset{OC_2H_5}{<}}{}^{H}$$

хлоралалкоголятъ.

3) Изъ 1 частицы хлорала + 2 частицы спирта, при выдѣленіи воды = трихлорацеталъ:

$$CCl_3.C\overset{\boxed{O \quad H + H}O-C_2H_5}{\underset{H + \underset{OC_2H_5}{|}}{<}} = H_2O + CCl_3.C\overset{OC_2H_5}{\underset{OC_2H_5}{<}}{}^{H}$$

трихлорацеталъ.

Испытаніе. Какъ на реакціи для опредѣленія тождества препарата фармакопея указываетъ на слѣдующія. 1) При нагрѣваніи раствора хлоралгидрата съ ѣдкимъ амміакомъ и растворомъ азотносеребряной соли возстановляется серебро. Въ пробиркѣ смѣшиваютъ 10 капель раствора азотносеребряной соли съ 15 ccm. воды, прибавляютъ 0,1 g. хлоралгидрата, растворяютъ при осторожномъ взбалтываніи и прибавляютъ каплю амміака. Если теперь пробирку провести нѣсколько разъ черезъ спиртовое пламя, то получится роскошное зеркало серебра. (Подобное явленіе наблюдается и у другихъ алдегидовъ, но не у одного такъ легко и ясно, какъ у хлоралгидрата).

2) При кипяченіи 2 ccm. раствора хлоралгидрата (1 : 10,000) съ 0,1 g. резорцина и 10 каплями раствора ѣдкаго натра образуется пурпуровое окрашиваніе жидкости.

3) При взбалтываніи и слабомъ нагрѣваніи хлоралгидрата съ растворомъ ѣдкаго натра или кали образуются 2 слоя жидкости, изъ которыхъ, верхній, сперва мутный, но потомъ сдѣлающійся прозрачнымъ, содержитъ муравьинонатріевую или каліевую соль въ водномъ растворѣ, а нижній слой состоитъ изъ (70—71%) хлороформа (см. также теорію). Разложеніе производится даже углекислыми щелочами.

4) При растираніи равныхъ частей хлоралгидрата, тимола и ѣдкой извести смѣсь принимаетъ ярко красный цвѣтъ.

При испытаніи на чистоту производятся слѣдующія реакціи:

1) Спиртный растворъ испытуемаго хлоралгидрата (1 : 10) не долженъ тотчасъ же окрашивать синюю лакмусовую бумагу въ красный цвѣтъ. Водные растворы всегда отличаются слабо кислою реакціею, по этому испытаніе на кислоты (соляную, трихлоруксусную кислоты) производится въ спиртномъ растворѣ.

2) Водный растворъ, отъ прибавленія раствора азотносеребряной соли, не долженъ тотчасъ же образовать мутности. Если послѣ прибавленія серебра появилась тотчасъ же муть и бурое окрашиваніе (возстановленіе) то имѣется препаратъ, уже разложившійся.

3) При слабомъ нагрѣваніи хлоралгидрата съ сѣрною кислотою, послѣдняя не должна бурѣть (отъ посторонних органическихъ веществъ).

4) При нагрѣваніи хлоралгидрата въ реактивной трубкѣ, пары не должны воспламеняться отъ огня (отъ хлоралалкоголята или уретана, дающихъ при нагрѣваніи легко воспламеняющіеся спиртные пары. Выраженіе фармакопеи здѣсь не совсѣмъ точно, такъ какъ при нагрѣваніи на платиновой пластинкѣ хлоралгидратъ собственно выдѣляетъ горючіе пары; слѣдовало бы сказать: не должны выдѣляться легко воспламеняющіеся пары.—При дальнѣйшемъ нагрѣваніи не должно получаться никакого остатка.

Сохраненіе. Съ предосторожностью (списокъ Б.). Такъ какъ подъ дѣйствіемъ дневнаго и солнечнаго свѣта хлоралгидратъ принимаетъ кислую реакцію и даже при обыкновенной температурѣ немного улетучивается, то сохраненіе его въ хорошо закупоренныхъ банкахъ изъ темнаго стекла является необходимостью. Растворы хлоралгидрата не должны быть приготовляемы съ горячею водою, по тому что послѣдняя его быстро разлагаетъ. По той же причинѣ нельзя держать въ запасѣ водные растворы хлоралгидрата, а также и спиртные.

Дѣйствіе и примѣненіе. Хлоралгидратъ отличается противогнилостными и противобродильными совойствами. Въ 5%-водномъ растворѣ отлично сохраняются какъ растенія, такъ и животныя. Въ сухомъ видѣ или въ крѣпкомъ растворѣ онъ дѣйствуетъ раздражительно, прижигаетъ раны и слизистую оболочку.

Внутрь, принятый по 2 g. (лучше всего въ слабомъ водномъ растворѣ, не раздражающемъ желудокъ), онъ вызываетъ у человѣка спокойный сонъ. Сонъ достигается насильственно, слѣдовательно хлоралгидратъ есть narcoticum. При болѣзняхъ сердца большія дозы хлоралгидрата, даже послѣдній вообще, должны быть избѣгаемы.

Высшій однократный пріемъ: 48 гранъ = 3 g.

Высшій суточный пріемъ: $1^1/_2$ драхмы = 5,6 g.

Послѣ токсическихъ дозъ послѣдуетъ смерть отъ порока сердца. Противоядіе: возбуждающія (кофе, коньякъ и проч.), искусственное дыханіе, раздраженіе кожи, подкожно стрихнинъ.

Выдѣленіе хлорала происходитъ черезъ мочу, отчасти-ли или во всемъ количествѣ—еще неизвѣстно, въ видѣ урохлораловой кислоты $C_7H_{12}Cl_2O_6$, вслѣдствіе присутствія послѣдняго моча дѣлается влѣвовращающею и возстановляетъ растворъ Фелинга.

Аптекарь долженъ остерегаться, вслѣдствіе не ясно написаннаго рецепта (какъ Hydr. chlor. = Hydras chloralis), смѣшивать Chloralum hydratum съ Hydrargyrum chloratum.

Теоретическія данныя. Хлоралъ безводный = трихлоралдегидъ CCl_3CHO, получается, какъ уже сказано, обработкою хлоралалкоголята или хлоралгидрата крѣпкою сѣрною кислотою и послѣдовательною перегонкою.

Легко подвижная, безцвѣтная жидкость съ удушливымъ запахомъ. Точка кипѣнія 94°C.

Оставленный въ покоѣ, скорѣе при взбалтываніи съ крѣпкою сѣрною кислотою, онъ переходитъ въ бѣлую, фарфоровидную модификацію, въ парахлоралъ или метахлоралъ (по всей вѣроятности = трихлоралъ $[CCl_3CHO]_3$). Послѣдній въ водѣ, спиртѣ и эѳирѣ не растворяется, но превращается посредствомъ перегонки снова въ обыкновенный хлоралъ.—При нагрѣваніи съ дымящеюся сѣрною кислотою хлоралъ превращается въ хлоралидъ $C_5H_2Cl_6O_3$, т. плавл. 114 — 115°, т. кипѣнія 268°.

Окисленіемъ онъ превращается въ трихлоруксусную кислоту. См. Acidum trichloraceticum.

Дѣйствіемъ ѣдкихъ и углекислыхъ щелочей хлоралъ расщепляется на хлороформъ и муравьиную кислоту:

$$CCl_3\boxed{CHO + KO}H + CCl_3H + HCO_2K$$

хлоралъ — ѣдкій кали — хлороформъ — муравьинокаліевая соль.

Съ другими алдегидами хлоралъ раздѣляетъ способность присоединенія. При освобожденіи двойной связи кислороднаго атома въ алдегидной группѣ происходитъ химическое соединеніе съ цѣлымъ рядомъ веществъ. Такъ напр. получается

1) Изъ хлорала + воды = хлоралгидратъ:

$$CCl_3C\overset{O}{\underset{H}{=}} + \begin{matrix}H\\OH\end{matrix} = CCl_3-C\begin{matrix}OH\\H\\OH\end{matrix}$$

хлоралгидратъ.

2) Изъ 1 частицы хлорала + 1 частицы спирта = хлоралалкоголятъ:

$$CCl_3C\overset{O}{\underset{H}{=}} + \begin{matrix}H\\OC_2H_5\end{matrix} = CCl_3.C\begin{matrix}OH\\H\\OC_2H_5\end{matrix}$$

хлоралалкоголятъ.

3) Изъ 1 частицы хлорала + 2 частицы спирта, при выдѣленіи воды = трихлорацеталъ:

$$CCl_3.C\begin{matrix}\boxed{O \quad H + H}O-C_2H_5\\H + \underset{OC_2H_5}{|}\end{matrix} = H_2O + CCl_3.C\begin{matrix}OC_2H_5\\H\\OC_2H_5\end{matrix}$$

трихлорацеталъ.

прибавляютъ постепенно 22 ч. ацетона и 70 ч. воды. Реакція совершается при обыкновенной температурѣ и только послѣдній остатокъ образовавшагося хлороформа выгоняется нагрѣваніемъ. Происхожденіе хлороформа изъ ацетона можетъ быть выражаемо въ слѣдующемъ уравненіи:

a) $2\,[CH_3 . CO . CH_3] + 6\,Ca(OCl)_2 = 2\,[CH_3 . CO . CCl_3] + 3\,Ca(OH)_2 + 3\,CaCl_2$
ацетонъ — трихлорацетонъ.

b) $2\,[CH_3 . CO . CCl_3] + Ca(OH)_2 = Ca(C_2H_3O_2)_2 + 2\,CHCl_3$.
трихлорацетонъ — уксуснокальціевая соль — хлороформъ.

Получаемая въ видѣ побочнаго продукта уксуснокальціевая соль можетъ быть перерабатываема на уксусную кислоту или снова на ацетонъ, посредствомъ сухой перегонки.

3) Хлороформъ изъ хлорала. Безводный хлоралъ или хлоралгидратъ дигерируютъ нѣкоторое время съ растворомъ ѣдкаго натра уд. в. 1,1, затѣмъ подвергаютъ перегонкѣ и полученный хлороформъ очищаютъ, какъ указано при 1).

На приготовленіе хлороформа (аналогично іодоформу), посредствомъ электролиза спирто-воднаго раствора хлористаго кальція, хотя и существуетъ привиллегія, но до сихъ поръ о получаемомъ такимъ образомъ продуктѣ еще ничего не было слышно.

Свойства чистаго хлороформа. Послѣдній мало отличается отъ оффицинальнаго препарата, но его уд. вѣсъ при 0^0 равняется 1,525, при 15^0 C. = 1,502. Точка кипѣнія находится при 62^0. Чистый хлороформъ отличается невыгоднымъ свойствомъ, легко подвергаться разложенію.

Свойства хлороформа фармакопеи. Въ фармакопею не помѣщенъ чистый хлороформъ, а ради практическихъ соображеній, т. е. въ виду его лучшей сохранимости — хлороформъ съ содержаніемъ приблизительно 1% спирта.

Онъ представляетъ безцвѣтную, прозрачную, легко подвижную, совершенно летучую жидкость, пріятнаго запаха, сладкаго и жгучаго вкуса, уд. вѣсъ отъ 1,485 — 1,489, точка кипѣній при 60 — 62^0. Реакція нейтральная. Хлороформъ трудно растворяется въ 110 ч. воды, сообщая ей свой специфическій запахъ и сладковатый вкусъ. Также и въ хлороформѣ растворяется очень мало воды. Въ спиртѣ, эѳирѣ, жирныхъ и эѳирныхъ маслахъ хлороформъ растворяется во всѣхъ пропорціяхъ. Въ хлороформѣ растворяются: сѣроуглеродъ, смолы, жиры, эѳирныя масла, каучукъ, фосфоръ, сѣра, бромъ, іодъ, многіе алкалоиды и др. вещества. При взбалтываніи съ крѣпкою сѣрною кислотою хлороформъ не растворяется, не нагрѣвается и не окрашивается въ бурый цвѣтъ. Онъ также не смѣшивается съ глицериномъ. Хлороформъ не горитъ; но пары его сгараютъ зеленымъ пламенемъ, не взрывая на воздухѣ. Смѣсь хлороформа со спиртомъ горитъ коптящимъ пламенемъ, при выдѣленіи соляной кислоты.

Очень важною реакціею на хлороформъ является карбиламиновая или изонитриловая реакція (A. W. v. Hofmann). Она состоитъ въ томъ, что хлороформъ при нагрѣваніи со (спиртнымъ) растворомъ ѣдкаго кали и какимъ либо первичнымъ аминомъ даетъ изонитрилы, отличающіеся чрезвычайно отвратительнымъ запахомъ. При употребленіи анилина какъ первичнаго амина получается фенилкарбиламинъ или изоціанфенилъ:

$$C_6H_5 . N\boxed{H_2} + C\boxed{Cl_3H} + 3\,KOH = 3\,KCl + 3\,H_2O + C_6H_5N{\equiv}C$$
анилинъ — хлороформъ — ѣдкое кали — хлористый калій — изоціанфенилъ.

По способу 1) приготовляютъ хлороформъ уже въ продолженіе 50 лѣтъ. Онъ даетъ дешевый и, при употребленіи чистаго спирта, достаточно чистый продуктъ. О способѣ 2), нашедшемъ себѣ примѣненіе не болѣе 10 лѣтъ тому назадъ, не имѣется еще достаточно свѣдѣній. Способъ 3) даетъ очень чистый, но болѣе дорогой хлороформъ (Chloroformium e chloralo). Всѣ три способа примѣняются только въ фабричномъ производствѣ.

1) Хлороформъ изъ спирта и хлориновой извести. 20 ч. хлориновой извести съ 30% содержаніемъ дѣйствующаго хлора смѣшиваютъ въ объемистомъ перегонномъ кубѣ съ 80 ч. воды и 4 ч. 86%-спирта, несодержащаго сивухи. Тщательно закрытый и замазанный кубъ соединяется съ охладительнымъ приборомъ и содержимое куба нагрѣвается до 45—50°C., пропусканіемъ въ него паровъ. По достиженіи этой температуры, прекращаютъ пропусканіе паровъ, такъ какъ иначе реакція сдѣлалась бы слишкомъ бурною и служила бы поводомъ для образованія другихъ продуктовъ. При добровольномъ нагрѣваніи начинается теперь взаимное дѣйствіе хлориновой извести и спирта и перегоняется смѣсь воды съ спиртомъ и хлороформомъ. Когда реакція начинаетъ ослабѣвать, она снова вызывается дальнѣйшимъ, осторожнымъ пропусканіемъ паровъ.

По окончаніи операціи перегонъ образуетъ 2 слоя, изъ которыхъ нижній, болѣе тяжелый, состоитъ изъ простаго хлороформа, а верхній, болѣе легкій — изъ слабаго спирто-водяного раствора хлороформа, изъ котораго послѣдній выдѣляется разбавленіемъ смѣси водою.

Простой хлороформъ отдѣляется отъ водяной жидкости, промывается нѣсколько разъ водою и обрабатывается затѣмъ въ продолженіе нѣсколько дней крѣпкою сѣрною кислотою, при частомъ взбалтываніи, для удаленія содержащихъ хлоръ побочныхъ продуктовъ. Послѣдняя операція продолжается до тѣхъ поръ, пока сѣрная кислота болѣе не будетъ окрашиваться въ бурый или черный цвѣтъ. Очищенный такимъ образомъ хлороформъ отдѣляется затѣмъ отъ сѣрной кислоты, промывается сперва растворомъ угленатріевой соли, затѣмъ водою, наконецъ обезвоживается настаиваніемъ со сплавленнымъ хлористымъ кальціемъ или прокаленнымъ поташемъ (или въ самомъ концѣ съ ангидридомъ фосфорной кислоты) и подвергается, наконецъ, перегонкѣ изъ водяной бани, причемъ первая, обыкновенно мутная часть собирается отдѣльно и какъ чистый хлороформъ считается только та часть, которая перегоняется между 59 — 62°C. Прибавленіемъ чистаго спирта къ очищенному такимъ образомъ хлороформу устанавливается требуемый удѣльный вѣсъ.

Совершающійся при этомъ химическій процессъ еще не выясненъ во многихъ отношеніяхъ. Для нашей практической цѣли, впрочемъ, можно довольствоваться обыкновенно употребляемымъ объясненіемъ. Согласно послѣднему образуется подъ дѣйствіемъ находящейся въ хлориновой извести хлорноватистокальціевой соли изъ спирта сперва алдегидъ:

$$\underset{\text{спиртъ}}{4\,C_2H_5.OH} + \underset{\text{хлорноватисто-кальціевая соль}}{2\,Ca(OCl)_2} = 4\,H_2O + \underset{\text{хлористый кальцій}}{2\,CaCl_2} + \underset{\text{алдегидъ.}}{4\,C_2H_4O}$$

Затѣмъ, подъ дальнѣйшимъ дѣйствіемъ хлорноватистокальціевой соли на алдегидъ, послѣдній превращается въ трихлоралдегидъ, (=хлоралъ):

$$\underset{\text{алдегидъ}}{4\,C_2H_4O} + \underset{\text{хлорноватисто-кальціевая соль}}{6\,Ca(OCl)_2} = 6\,Ca(OH)_2 + \underset{\text{хлоралъ.}}{4\,C_2HCl_3O}$$

Въ третьей стадіи реакціи, наконецъ, образовавшійся такимъ образомъ трихлоралдегидъ расщепляется посредствомъ находящейся въ хлориновой извести гидроокиси кальція въ муравьинокальціевую соль и хлороформъ:

$$\underset{\text{хлоралъ}}{4\,C_2HCl_3O} + \underset{\text{гидроокись кальція}}{2\,Ca(OH)_2} = \underset{\text{хлороформъ}}{4\,CHCl_3} + \underset{\text{муравьинокальціевая соль.}}{2\,[Ca(HCO_2)_2]}.$$

2) Хлороформъ изъ ацетона и хлориновой извести. Въ послѣдніе 10 лѣтъ хлороформъ приготовляется также изъ получаемаго при добываніи древеснаго уксуса въ видѣ побочнаго продукта, простаго ацетона. Orndorff и Jessel предлагаютъ слѣдующій способъ: 275 ч. хлориновой извести съ 33% дѣйствующаго хлора смѣшиваютъ въ перегонномъ кубѣ съ 800 ч. воды и къ смѣси

прибавляютъ постепенно 22 ч. ацетона и 70 ч. воды. Реакція совершается при обыкновенной температурѣ и только послѣдній остатокъ образовавшагося хлороформа выгоняется нагрѣваніемъ. Происхожденіе хлороформа изъ ацетона можетъ быть выражаемо въ слѣдующемъ уравненіи:

a) $2\,[\underset{\text{ацетонъ}}{CH_3 . CO . CH_3}] + 6\,Ca(OCl)_2 = 2\,[\underset{\text{трихлорацетонъ.}}{CH_3 . CO . CCl_3}] + 3\,Ca(OH)_2 + 3\,CaCl_2$

b) $2\,[\underset{\text{трихлорацетонъ}}{CH_3 . CO . CCl_3}] + Ca(OH)_2 = \underset{\substack{\text{уксуснокальціевая}\\ \text{соль}}}{Ca(C_2H_3O_2)_2} + 2\,\underset{\text{хлороформъ.}}{CHCl_3}.$

Получаемая въ видѣ побочнаго продукта уксуснокальціевая соль можетъ быть перерабатываема на уксусную кислоту или снова на ацетонъ, посредствомъ сухой перегонки.

3) Хлороформъ изъ хлорала. Безводный хлоралъ или хлоралгидратъ дигерируютъ нѣкоторое время съ растворомъ ѣдкаго натра уд. в. 1,1, затѣмъ подвергаютъ перегонкѣ и полученный хлороформъ очищаютъ, какъ указано при 1).

На приготовленіе хлороформа (аналогично іодоформу), посредствомъ электролиза спирто-роднаго раствора хлористаго кальція, хотя и существуетъ привиллегія, но до сихъ поръ о получаемомъ такимъ образомъ продуктѣ еще ничего не было слышно.

Свойства чистаго хлороформа. Послѣдній мало отличается отъ оффициальнаго препарата, но его уд. вѣсъ при 0° равняется 1,525, при 15° С. = 1,502. Точка кипѣнія находится при 62°. Чистый хлороформъ отличается невыгоднымъ свойствомъ, легко подвергаться разложенію.

Свойства хлороформа фармакопеи. Въ фармакопею не помѣщенъ чистый хлороформъ, а ради практическихъ соображеній, т. е. въ виду его лучшей сохранимости — хлороформъ съ содержаніемъ приблизительно 1% спирта.

Онъ представляетъ безцвѣтную, прозрачную, легко подвижную, совершенно летучую жидкость, пріятнаго запаха, сладкаго и жгучаго вкуса, уд. вѣсъ отъ 1,485 — 1,489, точка кипѣній при 60 — 62°. Реакція нейтральная. Хлороформъ трудно растворяется въ 110 ч. воды, сообщая ей свой специфическій запахъ и сладковатый вкусъ. Также и въ хлороформѣ растворяется очень мало воды. Въ спиртѣ, эѳирѣ, жирныхъ и эѳирныхъ маслахъ хлороформъ растворяется во всѣхъ пропорціяхъ. Въ хлороформѣ растворяются: сѣроуглеродъ, смолы, жиры, эѳирныя масла, каучукъ, фосфоръ, сѣра, бромъ, іодъ, многіе алкалоиды и др. вещества. При взбалтываніи съ крѣпкою сѣрною кислотою хлороформъ не растворяется, не нагрѣвается и не окрашивается въ бурый цвѣтъ. Онъ также не смѣшивается съ глицериномъ. Хлороформъ не горитъ; но пары его сгараютъ зеленымъ пламенемъ, не взрывая на воздухѣ. Смѣсь хлороформа со спиртомъ горитъ коптящимъ пламенемъ, при выдѣленіи соляной кислоты.

Очень важною реакціею на хлороформъ является карбиламиновая или изонитриловая реакція (A. W. v. Hofmann). Она состоитъ въ томъ, что хлороформъ при нагрѣваніи со (спиртнымъ) растворомъ ѣдкаго кали и какимъ либо первичнымъ аминомъ даетъ изонитрилы, отличающіеся чрезвычайно отвратительнымъ запахомъ. При употребленіи анилина какъ первичнаго амина получается фенилкарбиламинъ или изоціанфенилъ:

$$\underset{\text{анилинъ}}{C_6H_5 . N\boxed{H_2}} + \underset{\text{хлороформъ}}{C\boxed{Cl_3H}} + \underset{\text{ѣдкое кали}}{3\,KOH\boxed{}} = \underset{\text{хлористый калій}}{3\,KCl} + 3\,H_2O + \underset{\text{изоціанфенилъ.}}{C_6H_5N{\equiv}C}$$

Реакція производится прибавленіемъ къ 5 ccm. воднаго раствора хлороформа (1 : 5000) капли спиртнаго раствора ѣдкаго кали и капли раствора сѣрноанилиновой соли и нагрѣваніемъ этой смѣси.

Крѣпкая сѣрная или азотная кислоты при обыкновенной температурѣ не дѣйствуютъ на хлороформъ, но при нагрѣваніи со смѣсью крѣпкой сѣрной и дымящейся азотной кислотъ хлороформъ превращается въ нитрохлороформъ = хлорпикринъ $CCl_3(NO_2)$, маслообразную, кипящую при 112° жидкость, съ сильно раздражающимъ запахомъ. Въ темнотѣ хлоръ не дѣйствуетъ на хлороформъ, подъ дѣйствіемъ свѣта онъ его превращаетъ въ четыреххлористый углеродъ CCl_4. Возстановляющія средства превращаютъ хлороформъ постепенно въ хлористый метиленъ CH_2Cl_2, хлористый метилъ CH_3Cl и метанъ CH_4.

Калій и натрій при обыкновенной температурѣ на хлороформъ не дѣйствуютъ, но спиртные растворы ѣдкаго кали или натра его разлагаютъ, образуя хлористыя щелочи и муравьинощелочную соль.

$$\underset{\text{хлороформъ}}{CHCl_3} + \underset{\text{ѣдкое кали}}{4\,KOH} = \underset{\text{хлористый калій}}{3\,KCl} + \underset{\text{муравьинокаліевая соль.}}{HCO_2K} + 2\,H_2O$$

При нагрѣваніи хлороформа съ воднымъ или спиртнымъ растворомъ амміака до 180°, образуются хлористый аммоній и ціанистый аммоній:

$$\underset{\text{хлороформъ}}{CHCl_3} + 5\,NH_3 = \underset{\text{хлористый аммоній}}{3\,NH_4Cl} + \underset{\text{ціанистый аммоній.}}{NH_4.CN}$$

Къ важнымъ реакціямъ принадлежитъ превращеніе хлороформа въ муравьиную кислоту посредствомъ ѣдкихъ щелочей. Послѣднее совершается слѣдующимъ образомъ:

$$HC\begin{cases}Cl\\Cl\\Cl\end{cases} + \begin{cases}K\,O\,H\\K\,O\,H\\K\,O\,H\end{cases} = 3\,KCl + H_2O + \underset{\text{муравьиная кислота.}}{HCO_2H}$$

При избыткѣ ѣдкаго кали получается, разумѣется, муравьинокаліевая соль вмѣсто свободной муравьиной кислоты. Образованіе муравьиной кислоты и служитъ причиною тому, что хлороформъ при нагрѣваніи съ ѣдкими щелочами дѣйствуетъ возстановляющимъ образомъ, напр., выдѣляетъ закись мѣди изъ фелингова раствора.

Изъ цвѣтовыхъ реакцій небезинтересны тѣ, которыя хлороформъ вызываетъ съ нѣкоторыми фенолами въ присутствіи ѣдкихъ щелочей:

a) При нагрѣваніи хлороформа съ резорциномъ и 33%-растворомъ ѣдкаго кали получается желтовато-красное окрашиваніе съ зеленою флуоресценціею.

b) При нагрѣваніи хлороформа съ нафтоломъ и крѣпкимъ растворомъ ѣдкаго кали получается голубое окрашиваніе, переходящее на воздухѣ въ зеленое, затѣмъ въ бурое (Pharm. Ztg. 1888, 737).

Испытаніе. Сообщенные фармакопеею способы совершенно достаточны для изслѣдованія и опредѣленія доброкачественности хлороформа.

Реакціями для опредѣленія идентичности хлороформа слѣдуетъ считать: свойственный запахъ и вкусъ, точку кипѣнія при 60—62° и уд. вѣсъ не ниже 1,485 и не выше 1,489. Хотя и существуетъ цѣлый рядъ органическихъ соединеній хлора, имѣющихъ одинаковый съ хлороформомъ запахъ, но ни одно изъ нихъ не имѣетъ при томъ точку кипѣнія и уд. вѣсъ хлороформа. — Карбиламиновая реакція не можетъ имѣть рѣшающаго значенія, такъ какъ она слишкомъ чувствительна, чтобы давать точное представленіе объ идентичности препарата. Такъ напр., давали бы еще ясную карбиламиновую реакцію хлористые метиленъ, этиленъ или этилиденъ, содержащіе не болѣе 5% хлороформа.—На сколько присущи одному хлороформу выше приведенныя цвѣтовыя реакціи съ фенолами, выяснится изъ практики.

Для опредѣленія посторонних̈ъ примѣсей предписываются слѣдующія испытанія:

1) Хлороформъ долженъ быть прозраченъ, совершенно летучъ, безцвѣтенъ и отличаться выше указанными отношеніями къ различнымъ растворителямъ. Окрашенные и мутные препараты не соотвѣтствовали бы требованіямъ фармакопеи; подобный товаръ очищается повторною перегонкою, при надобности, послѣ предварительнаго обезвоженія сплавленнымъ хлористымъ кальціемъ или прокаленнымъ поташомъ.—Запахъ не долженъ быть удушливый, указывающій на присутствіе хлорокиси углерода. Тому, кто часто имѣлъ въ рукахъ чистый хлороформъ, не трудно будетъ опредѣлить извѣстнаго рода примѣси уже однимъ запахомъ.

2) Уд. вѣсъ хлороформа не долженъ быть при 15° С. ниже 1,485 и не выше 1,489. Изъ этого требованія явствуетъ, что, въ виду выше изложенныхъ причинъ, ради лучшей сохранимости препарата, фармакопея предписываетъ хлороформъ, содержащій отъ 0,75 (уд. в. 1,489) до 1% (уд. в. 1,485) спирта. Какъ показывалъ опытъ, указаннаго количества спирта совершенно достаточно, чтобы предохранить хорошій хлороформъ на долгое время отъ разложенія.

3) Для опредѣленія точки кипѣнія подвергаютъ медленной перегонкѣ изъ водяной бани не очень маленькое количество хлороформа (100—200 g.) въ фракціонной колбочкѣ съ приставленнымъ холодильникомъ. Колбу вѣшаютъ въ нагрѣваемую воду, температура послѣдней не должна превышать 70°, во избѣжаніе показаній слишкомъ высокой температуры. При такихъ условіяхъ все количество хлороформа должно перегоняться между 60—62° С. Послѣдніе 5—10 ccm. собираются отдѣльно и испытываются, прежде всего, запахомъ. Такимъ образомъ легко себѣ составить ясное понятіе о томъ, содержитъ ли хлороформъ продукты сивушнаго масла или другія примѣси съ непріятнымъ запахомъ. Если послѣ этого перегонку довести до конца, при чемъ ртутный столбикъ всегда поднимется на нѣсколько градусовъ, то колбочка должна, по настоящему, оставаться совершенно чистою и прозрачною. На самомъ же дѣлѣ всегда останется незначительный налетъ, который долженъ быть допускаемъ; наша фармакопея въ этомъ отношеніи очень строга, требуя, чтобы при выпариваніи, даже при 15°, не получилось никакого остатка.

4) При охлажденіи хлороформа ниже 0°, не должно обнаруживаться мутности, указывающей на присутствіе воды.

5) Въ чистой стклянкѣ съ притертою пробкою взбалтываютъ въ продолженіе ½ минуты 20 ccm. хлороформа съ 10 ccm. предварительно вскипяченной и остывшей воды. Послѣ выдѣленія хлороформа водный слой снимается при помощи пипетки. Послѣдній не долженъ a) окрашивать чувствительную лакмусовую бумагу въ красный цвѣтъ, что указывало бы на присутствіе свободной соляной кислоты, какъ продукта разложенія хлороформа (или свободной сѣрной или уксусной кислотъ и т. д.). b) отъ прибавленнаго раствора азотносеребряной соли мутнѣть. Бѣлая муть зависѣла бы отъ соляной кислоты, желтая и красноватая могли бы имѣть причиною мышьяковистую или мышьяковую кислоты, присутствіе которыхъ въ хлороформѣ наблюдалъ Scholvien (Apoth. Ztg. 1887. 92).

6) При взбалтываніи 20 g. испытуемаго хлороформа съ 15 g. чистой, крѣпкой и безцвѣтной сѣрной кислоты, послѣдняя не должна

бурѣть въ продолженіе часа. Не должно обнаруживаться также запаха хлорокиси углерода. Къ этому прибавляемъ слѣдующее. На хлороформъ сѣрная кислота не дѣйствуетъ, онъ къ сѣрной кислотѣ относится „parum affinis“. Но сѣрною кислотою разлагаются, окрашиваясь въ темный цвѣтъ, загрязняющіе хлороформъ продукты хлора (см. приготовленіе стр. 562), особенно хлористый этилиденъ и хлорныя соединенія амила; послѣднія изъ спирта, содержащаго сивушное масло (амиловый спиртъ).

Для производства пробы пользуются двумя цилиндрическими стеклянными сосудами съ ножкою и хрустальною пробкою, 3 cm. ширины и около 50 ccm. емкости. Ихъ тщательно вычищаютъ, выполаскиваютъ чистою, крѣпкою сѣрною кислотою, затѣмъ наливаютъ въ каждую по 20 ccm. сѣрной кислоты и наблюдаютъ, при частомъ взбалтываніи, въ продолженіе $^1/_4$ часа, не произойдетъ-ли окрашиванія сѣрной кислоты, что лучше всего замѣчается надъ бѣлою подкладкою. Если кислота осталась совершенно безцвѣтною, то стклянки можно считать совершенно чистыми для производства опыта. Въ одну изъ стклянокъ наливаютъ теперь указанные 20 g. хлороформа и 15 g. сѣрной кислоты, а въ другую—равной высоты слой изъ той же сѣрной кислоты. Первый сосудъ взбалтываютъ въ продолженіе часа (черезъ каждыя 5 минутъ), затѣмъ сравниваютъ содержимое двухъ сосудовъ надъ листомъ бѣлой бумаги. Сѣрная кислота не должна быть окрашенною въ желтый, буроватый или даже еще болѣе темный цвѣтъ. Такъ какъ пыль, пробки, бумажки и проч. также окрашиваютъ сѣрную кислоту, то слѣдуетъ тщательно исключать всякую возможность подобнаго загрязненія. Въ сомнительныхъ случаяхъ опытъ непремѣнно долженъ быть повторенъ нѣсколько разъ.

Если хлороформъ, не выдержавшій описанную пробу, можетъ быть очищаемъ простою перегонкою, то красящія сѣрную кислоту примѣси попали въ него, по всей вѣроятности, только послѣ приготовленія, отъ пробокъ и т. п. Но если примѣси состоятъ изъ постороннихъ соединеній хлора, то хлороформъ долженъ быть подвергнутъ очищенію посредствомъ сѣрной кислоты, какъ описано при приготовленіи.

7) При взбалтываніи хлороформа съ слабымъ растворомъ іодистаго калія (1 : 99) не должно происходить фіолетоваго окрашиванія перваго. При взбалтываніи же хлороформа съ растворомъ крахмала съ іодистымъ цинкомъ, тоже не должно образовываться синяго іодистаго крахмала.— Причиною освобожденія іода изъ его соединеній (іодистаго калія и іодистаго цинка) можетъ служить свободный хлоръ; при этомъ предполагаютъ, что послѣдній является какъ продуктъ разложенія хлороформа.

8) Хлороформъ не долженъ имѣть запаха хлорокиси углерода $COCl_2$. Послѣдняя образуется въ хлороформѣ вслѣдствіе окисленія кислородомъ, причемъ и появляется соляная кислота:

$$CHCl_3 + O = HCl + COCl_2.$$

Бѣлая пропускная бумага, пропитанная хлороформомъ, по испареніи послѣдняго, не должна имѣть никакого запаха. Пробу выдерживаетъ только совершенно чистый хлороформъ. Пахучія вещества могутъ быть различнаго происхожденія, напр. производныя амиловаго спирта и т. п.

Предположеніе, что часто замѣченные при наркозахъ съ хлороформомъ раздражающіе пары и газы имѣютъ причиною нечистый хлоро-

формъ, не подтверждались. Напротивъ того, можно сказать, что указанныя неудобства являются только тогда, если хлороформируютъ при искусственномъ освѣщеніи (электрическое, разумѣется, исключается). При сгорѣніи хлороформовыхъ паровъ въ пламени образуется соляная кислота, а можетъ быть и хлорокись углерода. — Слѣдовательно, надо избѣгать хлороформированія при искусственномъ освѣщеніи.

Сохраненіе. Какъ уже сказано, абсолютно чистый хлороформъ легко разлагается. Но онъ отлично сохраняется отъ прибавленія небольшаго количества спирта (около 1%). Затѣмъ было замѣчено, что дневной свѣтъ ускоряетъ разложеніе хлороформа; въ виду этого предписывается сохраненіе его въ мѣстѣ, защищенномъ отъ дѣйствія свѣта. Въ виду наркотическихъ свойствъ, хлороформъ сохраняется съ предосторожностью (списокъ Б.).

Для практики устанавливаются слѣдующія правила: хлороформъ сохраняется въ темныхъ стклянкахъ съ хорошо пришлифованными пробками, въ прохладномъ мѣстѣ (въ подвалѣ). Простыя пробки непримѣнимы по той причинѣ, что хлороформъ изъ нихъ извлекаетъ красящія вещества и послѣ этого уже болѣе не будетъ въ состояніи выдерживать пробу съ сѣрною кислотою.

Дѣйствіе и примѣненіе. Хлороформъ вызываетъ при испареніи на кожѣ чувство холода, жженіе, краснoту, уменьшаетъ чувствительность подвергнутаго его дѣйствію мѣста; на слизистой оболочкѣ — чувство теплоты и мѣстную анэстезію. Въ сильно разбавленномъ видѣ, какъ Aqua Chloroformii, хлороформъ предлагается какъ отличное antisepticum, напр., для сохраненія растворовъ, экстрактовъ и т. п.

Наружно хлороформъ употребляется для облегченія различныхъ болѣзненныхъ раздраженій: нейралгій, ревматическихъ болей, зубной боли, боли въ ушахъ и проч. (Chloroformii, Spir. Vini aa pt. aeq.).

Внутрь хлороформъ всасывается и проявляетъ отдаленное общее дѣйствіе, но послѣднее менѣе надежно, чѣмъ послѣ вдыханія хлороформовыхъ паровъ. Наша фармакопея устанавливаетъ

Высшій однократный пріемъ въ 8 капель = 0,5 g.
Высшій суточный пріемъ въ 16 капель = 1,0 g.

Главное примѣненіе хлороформъ находитъ при хирургическихъ операціяхъ какъ Anaestheticum. Съ этой цѣлью его даютъ вдыхать, закрывая ротъ больнаго платками, пропитанными хлороформомъ (или особыми масками), внимательно слѣдя за состояніемъ пульса и дыханія хлороформируемаго. Сперва является стадій возбужденія, затѣмъ полная потеря сознанія и чувствительности. Смерть наступаетъ при чрезмѣрномъ вдыханіи хлороформа отъ паралича сердца.

Такъ какъ въ хлороформовомъ наркозѣ значительно ослабѣваютъ мускулы, то исправленіе вывиховъ значительно облегчается примѣненіемъ хлороформированія больнаго.

Chloroformium e Chloralo hydrato, хлороформъ, приготовленный изъ хлоралгидрата, ничѣмъ не отличается отъ обыкновеннаго хорошаго хлороформа. И тотъ, и другой, не содержащій спирта, довольно скоро разлагается отъ дѣйствія свѣта и атмосфернаго кислорода; поэтому всякій хлороформъ долженъ содержать отъ 0,5 до 1% виннаго спирта.

Chloroformium medicinale Pictet. Выше сказанное относится также и къ этому препарату, предложенному какъ абсолютно чистый продуктъ и въ виду этого лишенному, будто, многихъ побочныхъ дѣйствій, свойственныхъ обыкновенному хлороформу. Онъ получается по привиллегированному способу, охлажденіемъ обыкновеннаго, продажнаго хлороформа до — 80°, освобожденіемъ образовавшихся при этомъ кристалловъ отъ маточнаго разсола и подверженіемъ расплавленныхъ кристал-

ловъ перегонкѣ подъ уменьшеннымъ давленіемъ. — Результатомъ многочисленныхъ наблюденій было то, что хлороформъ „Pictet", хотя самъ по себѣ и представляетъ безусловно чистый продуктъ, но для предохраненія отъ разложенія также требуетъ прибавленія 1% спирта, какъ и всякій другой хлороформъ.

Хлористый метиленъ Methylenum chloratum CH_2Cl_2. Получается возстановленіемъ хлороформа въ спиртномъ растворѣ посредствомъ цинка и соляной кислоты. Точка кипѣнія 41 — 42° C. Уд. вѣсъ при 15° C = 1,354. Былъ одно время предложенъ взамѣнъ хлороформа.

Хлористый метиленъ Richardson'a, такъ наз. англійскій хлористый метиленъ представляетъ собою смѣсь 1 объема метиловаго (или этиловаго) спирта и 4 объемовъ хлороформа.

Хлористый метилъ, жидкій CH_3Cl примѣняется во Франціи какъ мѣстное anaestheticum. Пересылка и отпускъ производится только въ крѣпкихъ сосудахъ, способныхъ выдержать извѣстное давленіе.

---

139. Chlorum solutum.

Aqua s. Solutio s. Liquor Chlori. Aqua chlorata. Растворъ хлора. Хлорная вода. Chlorwasser. Chlore liquide. Hydrochlore. Eau chlorée. Chlorine water. Solution of chlorine.

Стекляная колба, емкостью около литра, наполняется кусками перекиси марганца, Manganum hyperoxydatum, величиною въ горошину; затѣмъ вливается столько простой хлористо-водородной кислоты, Acidum hydrochloratum crudum, чтобы колба была наполнена ею до половины своего объема. Колба соединяется, посредствомъ газопроводныхъ трубокъ, со стклянкою Вульфа, служащею для промыванія хлорнаго газа, и со стклянкою, служащею для насыщенія воды газомъ. Въ Вульфову стклянку вливается 60 g. воды, а въ другую, емкостью около 2 литровъ — литръ перегнанной воды, которая должна имѣть температуру около + 10°. По надлежащемъ устройствѣ прибора, колба нагрѣвается въ песчаной банѣ, при чемъ выдѣляется хлорный газъ и, промываясь, насыщаетъ воду. Когда пустое пространство въ стклянкѣ наполнится зеленовато-желтымъ хлорнымъ газомъ, то берется другая такая же стклянка, емкостью въ 2 литра, содержащая литръ перегнанной воды въ + 10°, и эта вода также насыщается хлоромъ; первая же стклянка закупоривается и сильно взбалтывается для того, чтобы хлорный газъ поглотился водою. Такимъ образомъ хлорный газъ попеременно пропускается то въ одну, то въ другую стклянку съ водою (или въ нѣсколько стклянокъ, наполненныхъ до половины водою) до тѣхъ поръ, пока вода совершенно не насытится хлоромъ.

Хлорная вода разливается въ небольшія стклянки, которыя закупориваются стеклянными пробками, обвязываются пузыремъ и сохраняются въ прохладномъ и темномъ мѣстѣ.

Оставшаяся жидкость выливается изъ колбы, куски перекиси марганца промываются водою и колба закупоривается, вмѣстѣ съ перекисью марганца, для послѣдующаго приготовленія хлорной воды.

Исторія. Scheele получилъ впервые въ 1774 г. свободный хлоръ, обрабатывая перекись марганца соляною кислотою. Онъ опредѣлилъ хлоръ, какъ особый воздухъ, назвалъ его дефлогистизированною соляною кислотою и, слѣдуя господствующей въ то время теоріи Stahl'я о флогистонѣ, полагалъ, что марганецъ отнимаетъ у соляной кислоты флогистонъ. Послѣ опроверженія теоріи о флогистонѣ Lavoisier'омъ, первымъ былъ Berthollet, который въ 1785 г. старался доказать, что при взаимномъ дѣйствіи перекиси марганца и соляной кислоты послѣдняя поглощаетъ кислородъ изъ марганца и при этомъ оксидируется (окисляется). Въ виду того хлоръ получилъ названіе „оксигенированной соляной кислоты (Acidum oxymuriaticum)". Четверть вѣка спустя Gay-Lussac и Thénard напрасно старались извлекать изъ оксидированной соляной кислоты кислородъ и пришли наконецъ къ тому, довольно вѣрному результату, что эта предполагаемая кислота не что иное, какъ простое тѣло (элементъ). Черезъ годъ (1810) H. Davy опредѣлилъ съ достовѣрностью, что названная кислота есть простое тѣло, т. е. элементъ и назвалъ послѣдній, ради его зеленовато-желтаго цвѣта, Chlorum отъ греческаго χλωρος, зеленовато-желтый. Названіе хлоръ стало употребительнымъ только съ 1830 года.

Мѣстонахожденіе въ природѣ. Свободный хлоръ въ природѣ не встрѣчается, но въ неизмѣримомъ количествѣ въ соединеніи съ металлами, преимущество съ натріемъ, какъ каменная соль, поваренная соль.

Хлоръ и свойства его. Chlorum, Chlorine, хлоръ, хлорный газъ ($Cl = 35{,}5$, вѣрнѣе 35,37), принадлежащій къ металлоидамъ (не металламъ) элементъ, представляетъ изъ себя при обыкновенной температурѣ газъ зеленовато-желтаго цвѣта, который подъ давленіемъ и при низкой температурѣ сгущается въ тяжелую, темно-желтую жидкость. При обыкновенной температурѣ хлоръ въ $2^1/_2$ раза тяжелѣе воздуха. 100 ccm. хлорнаго газа вѣсятъ приблизительно 0,31 g. 1 объемъ воды при 10^0 C. поглощаетъ 3 объема хлора, при 16^0 только половину этого количества. При 0^0 хлоръ съ водою образуетъ желтовато-бѣлый кристаллическій гидратъ, хлоргидратъ $Cl_2 + 10\,H_2O$, который при повышеніи температуры на нѣсколько градусовъ опять распадаетъ на газъ и воду. При вдыханіи чистаго хлорнаго газа, послѣдній дѣйствуетъ прямо какъ ядъ. Смѣшанный съ воздухомъ онъ можетъ вызвать сильный катарръ и даже неизлѣчимыя страданія легкихъ. Противоядіемъ отъ хлорнаго газа служитъ вдыханіе спиртныхъ и эѳирныхъ паровъ, амміака, принятіе Гофманскихъ капель, Liq. Ammonii anisat. Spir., Aether. nitros.

Приготовленіе хлорной воды. Для приготовленія хлорной воды фармакопея даетъ довольно обстоятельную и подробную пропись. Чтобы имѣть препаратъ, всегда хорошій и неиспорченный, приготовленіе въ собственной лабораторіи является необходимымъ. Также нельзя совѣтовать держать большой запасъ хлорной воды, потому что она легко портится, не смотря на всѣ мѣры предосторожности при сохраненіи, тѣмъ болѣе, что имѣя подходящій аппаратъ, приготовленіе не представляетъ никакихъ затрудненій.

Хлорная вода представляетъ воду, насыщенную хлорнымъ газомъ. При средней температурѣ вода поглощаетъ приблизительно 2 объема, при 10—12° почти 3 объема хлора. Хотя приготовленіе хлорной воды не представляетъ затрудненій, но существуетъ цѣлый рядъ способовъ и аппаратовъ для добыванія хлорнаго газа и поглощенія послѣдняго водою. Какъ вездѣ, такъ и здѣсь самый простой способъ оказывается самымъ лучшимъ. Онъ помѣщенъ въ Фармакопею (см. выше).

Стеклянная колба (a) (рис. 97), которая, снабженная надписью „хлорная колба", хранится въ ряду другихъ стеклянныхъ аппаратовъ, наполняется до $^3/_4$ своего объема крупными кусками перекиси марганца (величиною въ орѣхъ и свободными отъ порошка), помѣщается на проволочную сѣть или въ песчаную или водяную баню, снаряжается соотвѣтствующимъ количествомъ [1]) простой соляной кислоты и закрывается пробкою, содержащею стеклянную газоотводную трубу (c) и предохранительную воронку (b).

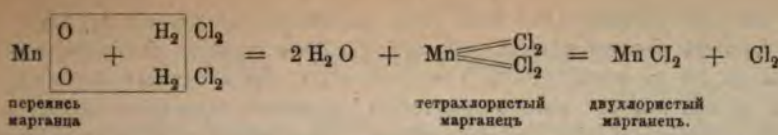
Рис. 97. Аппаратъ для добыванія хлорнаго газа изъ перекиси марганца и соляной кислоты.

Для освобожденія отъ переходящей вмѣстѣ соляной кислоты, хлорный газъ промывается въ содержащей немного воды Вульфовой стклянкѣ (d), затѣмъ пропускается для поглощенія въ стклянку (e), содержащую перегнанную воду.

Такъ какъ вдыханіе хлора вредно, то операцію производятъ въ открытомъ воздухѣ или, по крайней мѣрѣ, подъ хорошей тягой. Далѣе, такъ какъ прямые солнечные лучи, равно какъ и обыкновенный дневной свѣтъ, разлагаютъ хлорную воду, то поглотительную стклянку ставятъ въ бумажный колпакъ или обвертываютъ полотенцемъ.

При употребленіи соляной кислоты, содержащей 30—35% хлористаго водорода, выдѣленіе хлора совершается долгое время безъ нагрѣванія. Какъ только послѣднее дѣлается медленнѣе, т. е. въ поглотительной стклянкѣ газовые пузырьки показываются рѣже, колбу осторожно нагрѣваютъ. Температура 50—70° С. при этомъ совершенно достаточна. Если колба не очень велика и поставлена на проволочную сѣть, то для нагрѣванія совершенно достаточно спиртоваго пламени, но пламя не должно касаться сѣти (или дна колбы), потому что при сильномъ мѣстномъ нагрѣваніи колба

[1]) Уровень соляной кислоты долженъ находиться ниже уровня марганца.



Для выдѣленія хлора изъ соляной кислоты существуетъ еще нѣсколько способовъ, основанныхъ вообще на томъ, что водородъ соляной кислоты окисляется въ воду при помощи вещества, легко отдающаго свой кислородъ (перекиси), при чемъ освобождается хлоръ $2HCl + O = H_2O + Cl_2$.

По этому можно получить хлоръ при нагрѣваніи соляной кислоты: съ ангидридомъ хромовой кислоты CrO_3, перекисью барія BaO_2, перекисью свинца PbO_2, перекисью марганца MnO_2, хлорноватой кислоты $HClO_3$ и хлорноватокаліевой соли $KClO_3$.

Изъ смѣсей, служащихъ на практикѣ для приготовленія хлора, приводимъ здѣсь еще слѣдующія:

А) 160 ч. поваренной соли, 100 ч. перекиси марганца, 150 ч. англійской сѣрной кислоты и 75 ч. воды. Сѣрную кислоту разбавляютъ водою, прежде чѣмъ наливать на смѣсь соли съ марганцомъ. 100 ч. поваренной соли даютъ болѣе 50 ч. хлора. Не выгоднѣе выше приведеннаго способа.

$$MnO_2 + 2NaCl + 2H_2SO_4 = 2H_2O + MnSO_4 + Na_2SO_4 + Cl_2.$$

В) 10 ч. двухромокаліевой соли, 15 ч. воды и 70 ч. соляной кислоты уд. вѣса 1,120 (или 30 ч. воды и 52 ч. простой кислоты уд. вѣсъ 1,160—1,170). Выдѣленіе газа происходитъ при нагрѣваніи до кипѣнія и получается около 7 ч. хлора. Въ началѣ реакціи выступаетъ въ пріемникъ вмѣстѣ съ хлоромъ немного хлористаго водорода. По этому хлорный газъ непремѣнно слѣдуетъ промывать. Способъ обходится дорого, потому что для полученнаго какъ побочный продуктъ хлорнаго хрома не имѣется примѣненія.

$$K_2Cr_2O_7 + 14HCl = 2KCl + Cr_2Cl_6 + 7H_2O + 3Cl_2.$$

Свойства хлорной воды. Вполнѣ насыщенная хлорная вода представляетъ жидкость, прозрачную, зеленовато-желтую, въ теплѣ летучую, удушливаго запаха и терпкаго вкуса. Она обезцвѣчиваетъ лакмусовую бумагу и другія органическія краски. На открытомъ воздухѣ выдѣляетъ хлорный газъ и при содѣйствіи свѣта разлагается, при чемъ хлоръ съ соотвѣтствующимъ количествомъ водорода изъ воды образуетъ хлористоводородную кислоту, и кислородъ освобождается: $H_2O + Cl_2 = 2HCl + O$.

При взбалтываніи сильно разбавленныхъ водою растворовъ іодистаго или бромистаго калія (1:10,000) съ небольшимъ количествомъ хлорной воды, выдѣляется бромъ или іодъ. При взбалтываніи этихъ жидкостей съ хлороформомъ, послѣдній окрашивается въ фіолетовый (отъ іода) или желтый (отъ брома) цвѣтъ (реакція распознаванія).

Хлорная вода содержитъ отъ 0,4—0,6% свободнаго хлора.

Испытаніе. Для опредѣленія 1) летучести хлорной воды выпариваютъ 1 каплю на предметномъ стеклышкѣ и сильно нагрѣваютъ. Не должно получиться видимаго остатка.

2) Обезцвѣченіе синей лакмусовой бумаги. Превращеніе синяго цвѣта въ желтоватый слѣдуетъ считать равносильнымъ обезцвѣченію. Испорченная при сохраненіи, слѣдовательно содержащая соляную кислоту, хлорная вода превращаетъ синюю лакмусовую бумажку въ красную, но не обезцвѣчиваетъ ее.

3) Опредѣленіе содержанія свободнаго хлора. Для этого фармакопея предписываетъ способъ, описанный уже при хлориновой извести, для опредѣленія дѣйствующаго хлора въ послѣдней.—

C. Winckler'a для полученія хлора въ аппаратѣ Кірр'а, изъ кубиковъ изъ хлориновой извести.

Хорошая, сухая хлориновая известь смѣшивается тщательно съ $^1/_4$ вѣса жженаго гипса при помощи такого количества холодной воды, чтобы получилась хрупкая масса, но не разсыпающаяся между пальцами. Масса помѣщается въ 4 угольную желѣзную рамку, 10—12 mm. вышины и вбивается туда при помощи желѣзнаго пестика или молотка. Когда масса крѣпко уложена въ рамку, она покрывается кускомъ восковаго полотна или резиновой пластинки и все подвергается дѣйствію сильнаго пресса. Приготовленная такимъ образомъ 4 угольная плитка хлориновой извести разрѣзывается при помощи линейки въ кубики, послѣдніе выдавливаются изъ рамки и просушиваются возможно скоро при температурѣ, не превышающей 20° C. Сухіе кубики сохраняются въ хорошо закупоренной банкѣ.

Рис. 99. Аппаратъ Кірр'а.

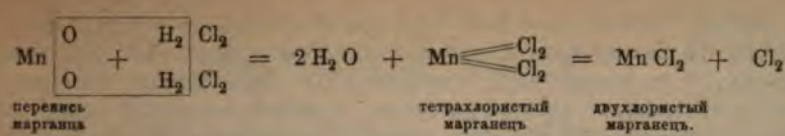
Чтобы пользоваться описанными кубиками для полученія хлорнаго газа, ихъ помѣщаютъ въ аппаратъ Кірр'а [1]) со стекляннымъ краномъ и наливаютъ въ послѣдній соляную кислоту уд. в. 1,124, предварительно разбавленную равнымъ количествомъ воды. Соляная кислота не должна содержать сѣрной кислоты, такъ какъ иначе выдѣлился бы гипсъ. Выдѣленіе хлорнаго газа регулируется по желанію и можетъ быть прекращено въ каждую минуту, просто закрывая кранъ, такъ что при пользованіи даннымъ способомъ постоянно имѣется въ распоряженіи струя хлорнаго газа, напр. для приготовленія хлорной воды ex tempore.

Такъ какъ вода отъ + 9 до + 10° C. поглощаетъ наибольшее количество хлора, то рекомендуется насыщаемую хлóромъ воду держать на этой температурѣ, лѣтомъ, вставя поглотительныя стклянки въ сосуды съ водою со льдомъ, зимою—въ подогрѣтую воду. Послѣднюю мѣру предосторожности отнюдь не слѣдуетъ забывать зимою, такъ какъ при + 1 до + 3° C. образуются кристаллы хлоргидрата $Cl_2 + 10\,H_2O$, засоряющіе стеклянныя трубки.

Химія. Полученіе хлора изъ перекиси марганца и соляной кислоты совершается въ двухъ стадіяхъ: на холодѣ соляная кислота растворяетъ перекись марганца, безъ выдѣленія хлора и образуя тетрахлористый марганецъ, который при нагрѣваніи распадаетъ на двухлористый марганецъ и хлоръ.

---

[1]) Аппаратъ Кірр'а (рис. 99) служитъ въ химической лабораторіи вообще для полученія струи газа, прекращаемой въ любой моментъ по желанію, напр., для приготовленія сѣроводорода: оба стеклянныхъ шара (b) и (d), изъ которыхъ средній (b) назначенъ для помѣщенія матеріала (здѣсь кубиковъ хлорной извести), а нижній (d)—для соляной кислоты, соединены между собою узкою шейкою. Въ одинъ тубулусъ верхняго шара (b) вшлифована труба третьяго шара, доходящая до дна нижняго шара (d); третій шаръ на верху или оставляется открытымъ или закрывается отчасти наполненною предохранительною трубою. Если вливаютъ кислоту въ верхній шаръ (e) то сперва ею наполняется нижній шаръ (d), а отсюда кислота проникаетъ въ средній шаръ (b), наполненный черезъ тубулусъ (c) матеріаломъ, назначеннымъ для полученія газа. Образующійся при этомъ газъ уходитъ черезъ снабженную стекляннымъ краномъ трубу, вставленную въ тубулусъ (c). Если желаютъ прекратить выдѣленіе газа, то закрываютъ кранъ. Вслѣдствіе вызваннаго этимъ давленія газа въ (b), находящаяся здѣсь кислота выступаетъ сперва въ (d) и отсюда по трубѣ обратно въ верхній шаръ (e).



Для выдѣленія хлора изъ соляной кислоты существуетъ еще нѣсколько способовъ, основанныхъ вообще на томъ, что водородъ соляной кислоты окисляется въ воду при помощи вещества, легко отдающаго свой кислородъ (перекиси), при чемъ освобождается хлоръ $2\,HCl + O = H_2O + Cl_2$.

По этому можно получить хлоръ при нагрѣваніи соляной кислоты: съ ангидридомъ хромовой кислоты CrO_3, перекисью барія BaO_2, перекисью свинца PbO_2, перекисью марганца MnO_2, хлорноватой кислоты $HClO_3$ и хлорноватокаліевой соли $KClO_3$.

Изъ смѣсей, служащихъ на практикѣ для приготовленія хлора, приводимъ здѣсь еще слѣдующія:

А) 160 ч. поваренной соли, 100 ч. перекиси марганца, 150 ч. англійской сѣрной кислоты и 75 ч. воды. Сѣрную кислоту разбавляютъ водою, прежде чѣмъ наливать на смѣсь соли съ марганцомъ. 100 ч. поваренной соли даютъ болѣе 50 ч. хлора. Не выгоднѣе выше приведеннаго способа.

$$MnO_2 + 2\,NaCl + 2\,H_2SO_4 = 2\,H_2O + MnSO_4 + Na_2SO_4 + Cl_2.$$

В) 10 ч. двухромокаліевой соли, 15 ч. воды и 70 ч. соляной кислоты уд. вѣса 1,120 (или 30 ч. воды и 52 ч. простой кислоты уд. вѣсъ 1,160—1,170). Выдѣленіе газа происходитъ при нагрѣваніи до кипѣнія и получается около 7 ч. хлора. Въ началѣ реакціи выступаетъ въ пріемникъ вмѣстѣ съ хлоромъ немного хлористаго водорода. По этому хлорный газъ непремѣнно слѣдуетъ промывать. Способъ обходится дорого, потому что для полученнаго какъ побочный продуктъ хлорнаго хрома не имѣется примѣненія.

$$K_2Cr_2O_7 + 14\,HCl = 2\,KCl + Cr_2Cl_6 + 7\,H_2O + 3\,Cl_2.$$

Свойства хлорной воды. Вполнѣ насыщенная хлорная вода представляетъ жидкость, прозрачную, зеленовато-желтую, въ теплѣ летучую, удушливаго запаха и терпкаго вкуса. Она обезцвѣчиваетъ лакмусовую бумагу и другія органическія краски. На открытомъ воздухѣ выдѣляетъ хлорный газъ и при содѣйствіи свѣта разлагается, при чемъ хлоръ съ соотвѣтствующимъ количествомъ водорода изъ воды образуетъ хлористоводородную кислоту, и кислородъ освобождается: $H_2O + Cl_2 = 2\,HCl + O$.

При взбалтываніи сильно разбавленныхъ водою растворовъ іодистаго или бромистаго калія (1:10,000) съ небольшимъ количествомъ хлорной воды, выдѣляется бромъ или іодъ. При взбалтываніи этихъ жидкостей съ хлороформомъ, послѣдній окрашивается въ фіолетовый (отъ іода) или желтый (отъ брома) цвѣтъ (реакція распознаванія).

Хлорная вода содержитъ отъ 0,4—0,6% свободнаго хлора.

Испытаніе. Для опредѣленія 1) летучести хлорной воды выпариваютъ 1 каплю на предметномъ стеклышкѣ и сильно нагрѣваютъ. Не должно получиться видимаго остатка.

2) Обезцвѣченіе синей лакмусовой бумаги. Превращеніе синяго цвѣта въ желтоватый слѣдуетъ считать равносильнымъ обезцвѣченію. Испорченная при сохраненіи, слѣдовательно содержащая соляную кислоту, хлорная вода превращаетъ синюю лакмусовую бумажку въ красную, но не обезцвѣчиваетъ ее.

3) Опредѣленіе содержанія свободнаго хлора. Для этого фармакопея предписываетъ способъ, описанный уже при хлориновой извести, для опредѣленія дѣйствующаго хлора въ послѣдней.—

1 g. чистой сѣрножелѣзистой соли растворяютъ въ 10 g. воды, прибавляютъ нѣсколько капель соляной кислоты и этотъ растворъ взбалтываютъ съ 33 g. испытуемой хлорной воды. Если затѣмъ къ этой жидкости прибавляютъ каплю раствора красной кровяной соли, то не должно образовываться синяго осадка. (Подробности и другой способъ см. Calcium hypochlorosum № 109).

Сохраненіе хлорной воды. Такъ какъ вода поглощаетъ наибольшее количество хлора при температурѣ около 9 и 10° С., то изъ насыщенной при этой температурѣ хлорной воды выдѣлится при повышеніи температуры болѣе или менѣе значительное количество газа. Подвалъ, въ которомъ температура обыкновенно находится около + 12°, является, естественнымъ образомъ, самымъ лучшимъ мѣстомъ храненія препарата. Сосудами для храненія служатъ лучше всего толстостѣнныя, желтыя и синія стклянки, отъ 100—200 ccm. емкости, съ немного конически пришлифованною стеклянною пробкою, которыя, наполненныя до самой пробки хлорною водою, обвязываются пузыремъ или пергаментной бумагой. Стклянки помѣщаются въ деревянный или жестяной ящикъ, закрываемый крышкой. Очень важно для сохранимости хлорной воды то, чтобы въ стклянкѣ не остался атмосферный воздухъ. При такомъ способѣ сохраненія, защищенная отъ свѣта и воздуха, хлорная вода не мѣняется въ теченіе мѣсяцевъ. Не смотря на то, хлорную воду слѣдуетъ приготовлять въ небольшомъ запасѣ и по возможности часто.

При **отпускѣ** хлорной воды не слѣдуетъ забывать, что она всегда выдыхаетъ хлоръ и, налитая въ стклянку, наполняетъ послѣднюю хлорнымъ газомъ. Если теперь изъ другаго сосуда прибавляютъ какую либо жидкость, то хлорный газъ, поднимаясь вверхъ, придаетъ послѣдней запахъ хлора. Въ виду этого хлорную воду прибавляютъ къ микстурѣ послѣднею. Микстуры отпускаются въ темныхъ стклянкахъ, хотя въ лѣкарственныхъ смѣсяхъ хлорная вода быстро разлагается. Смѣси изъ хлорной воды со слизистыми веществами, алтейнымъ сиропомъ, Infusum Altthaeae, и т. п. теряютъ въ нѣсколько минутъ хлорный запахъ, т. е. свободный хлоръ; окрашенные микстуры при этомъ совершенно или отчасти обезцвѣчиваются. Если хлорная вода назначена въ смѣси или въ микстурѣ, гдѣ она не разлагается, то нельзя употреблять для принятія металлическихъ ложекъ, или послѣднія сейчасъ-же ставитъ въ воду.

Примѣненіе. Ради содержанія въ ней свободнаго хлора, хлорная вода дѣйствуетъ какъ дезинфицирующее и употребляется внутрь по 0,1 — 1,5 — 3,0 g., разбавленная приблизительно 10 ч. воды, при лихорадочныхъ и воспалительныхъ болѣзняхъ съ характеромъ разложенія крови, при скарлатинѣ, оспѣ, рожѣ, тифѣ, кровяномъ поносѣ, при первыхъ припадкахъ азіатской холеры, ртутномъ стоматитѣ, отравленіи колбаснымъ и сырнымъ ядомъ. Наружно она употребляется при укушеніяхъ ядовитыми и бѣшеными животными, для дезинфекціи гноящихся ранъ, для полосканія рта, для примочекъ при болѣзняхъ печени. Въ техникѣ и домашнемъ быту она употребляется для бѣленія, въ химіи—какъ окисляющее средство.

140. Chrysarobinum.

Chrysarobina. Araroba depurata. Pulvis Goa. Хризаробинъ. Очищенная арароба. Гоа. Chrysarobin. Chrysaroben. Acidum chrysophanicum (см. ниже). Сырой товаръ: **Po d'Araroba. Po de Bahia. Poh Bahia. Po de Goa. Goa-powder** [1]).

Исторія. Порошокъ Гоа, доставляющій хризаробинъ, получается изъ Бразиліи, но сдѣлался извѣстнымъ впервые черезъ португальскую Индію, гдѣ Kemp въ 1864 г. съ нимъ познакомился, какъ съ средствомъ противъ какой то накожной болѣзни. (Отсюда и названіе Po de Goa). Въ Индію онъ введенъ, вѣроятно, въ 18 столѣтіи Іезуитами изъ Бразиліи, гдѣ онъ давно уже находилъ себѣ примѣненіе. Въ 1875 г., послѣ того, какъ онъ сталъ извѣстнымъ въ Англіи, его изслѣдовалъ Attfield и нашелъ въ немъ хризофановую кислоту. Въ томъ же году Da Silva Lima опредѣлилъ его тождественность съ извѣстнымъ у португальцевъ, какъ Po de Bahia, и у бразильцевъ, какъ Araroba и Arariba, продуктомъ и сообщилъ, что продуктъ получается отъ растенія, принадлежащаго къ сем. Leguminosae. Въ 1879 г. Agujar описалъ это растеніе, какъ Andira Araroba. Liebermann и Seidler установили въ 1878 г., что главную составную часть интересующаго насъ товара не представляетъ хризофановая кислота, а продуктъ возстановленія послѣдней—хризаробинъ, каковое названіе Kemp давалъ уже сырому продукту.

Для выясненія дѣйствительнаго положенія слѣдуетъ себѣ замѣтить, что химики подразумѣваютъ подъ названіемъ хризаробина находящееся въ порошкѣ Гоа химическое соединеніе $C_{30}H_{26}O_7$, между тѣмъ какъ фармакопея этимъ же названіемъ опредѣляетъ продуктъ, содержащій только выше указанное химическое соединеніе, т. е. очищенный порошокъ Гоа.

Мѣстонахожденіе и добываніе. Производящее товаръ растеніе Andira Araroba Agujar (Papilionaceae-Dalbergieae), высокое дерево, часто встрѣчающееся въ лѣсахъ провинціи Bahia 13—15° ю. шир. въ Бразиліи, имѣетъ у туземцевъ названіе Angelino amargoso. Въ древесинѣ ствола находятся длинныя трещины или дупла, наполненныя араробою, въ видѣ желтаго, матоваго порошка. По изслѣдованіямъ Vogl'я этотъ порошокъ образуется вначалѣ въ клѣткахъ древесины (древесинная паренхима, сосуды и либриформъ), послѣ чего происходитъ разрушеніе стѣнокъ клѣтокъ, принимающихъ потомъ участіе въ образованіи секрета. Такимъ образомъ являются названныя трещины и дупла въ древесинѣ, представляющія впослѣдствіи лизигенныя вмѣстилища секрета.

Такія деревья, и возможно толстыя, срубаются, распиливаются въ куски и послѣдніе расщепляются вдоль, послѣ чего арароба выскребаютъ при помощи топора. Первоначально желтый порошокъ на воздухѣ дѣлается темнѣе и принимаетъ бурый цвѣтъ съ фіолетовымъ оттѣнкомъ. Полученный такимъ образомъ, подъ микроскопомъ кристаллическій порошокъ содержитъ значительныя примѣси осколковъ и щепокъ дерева, которые должны быть предварительно удалены.

Для очищенія выбираютъ изъ араробы сперва болѣе крупныя щепки дерева и проч., а порошокъ подвергаютъ затѣмъ различной обработкѣ. Прежде всего онъ просѣивается сквозь мелкое сито и поступаетъ въ такомъ видѣ въ торговлю какъ Araroba depurata или

---

[1]) Приведенные здѣсь синонимы означаютъ, слѣдовательно, вещества, не совсѣмъ соотвѣтствующія матеріалу фармакопеи.

pulv. subt. При порошкованіи требуется крайняя осторожность, такъ какъ порошокъ вызываетъ въ глазахъ и на непокрытой кожѣ воспаленіе.—Въ большинствѣ случаевъ араробу обрабатываютъ кипящимъ бензоломъ и фильтратъ выпариваютъ. Полученный такимъ образомъ препаратъ извѣстенъ въ торговлѣ какъ Chrysarobinum или Acid. chrysophanic. crud. (послѣднее названіе въ научномъ отношеніи, разумѣется, не вѣрное). Для дальнѣйшей очистки перекристаллизовываютъ полученный посредствомъ бензола продуктъ изъ крѣпкой уксусной кислоты. Наша фармакопея требуетъ, однако, употребленіе продукта, полученнаго обработкою сыраго товара кипящимъ бензоломъ, который извлекаетъ до 80% хризаробина (чистой араробы).

Свойства. Полученный извлеченіемъ бензоломъ продуктъ является въ видѣ рыхлаго, болѣе или менѣе желтаго порошка, уд. вѣсъ 0,920,

Рис. 100. Выдѣленные изъ бензольнаго раствора кристаллы и кристаллическіе сосочки хризаробина. Увел. въ 100—150 разъ.

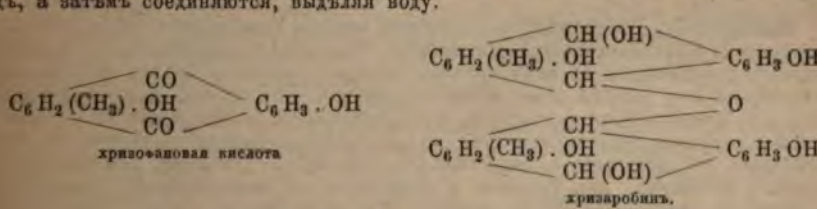
Рис. 101. Хризаробинъ, выдѣленный изъ раствора въ смѣси 2 ч. бензола и 1 ч. безводнаго спирта. Увел. въ 100—150 разъ.

безъ запаха и вкуса, не измѣняющагося на воздухѣ. Подъ микроскопомъ онъ имѣетъ видъ мелкихъ, игольчатыхъ кристалловъ, соединенныхъ въ кругловатыя, сосцеобразныя массы. Если испаряютъ каплю бензольнаго раствора на предметномъ стеклѣ, то получаются также пучки, состоящіе изъ отдѣльныхъ иголокъ и листочковъ, свѣтящіеся въ поляризованномъ свѣтѣ въ разныхъ краскахъ. При выпариваніи болѣе значительнаго количества раствора получаются также отдѣльные, болѣе крупные, кристаллическіе столбики (рис. 100 и 101).—Хризаробинъ сильно раздражаетъ глаза и дыхательные органы. Для растворенія онъ требуетъ 33 ч. кипящаго бензола, 32 ч. кипящаго амиловаго спирта, 230 ч. сѣроуглерода и подобныя количества спирта, эѳира, бензина, жирныхъ и летучихъ маслъ, крѣпкой уксусной кислоты, хлороформа. Не растворяется въ водѣ. Онъ возгоняется не разлагаясь, но при этомъ образуетъ небольшое количество вещества $C_{15}H_{12}$. — Ѣдкій амміакъ

мало-по-малу окрашивается въ карминный цвѣтъ.—Онъ не растворяется въ слабомъ растворѣ ѣдкаго кали, а въ крѣпкомъ растворѣ растворяется краснымъ цвѣтомъ; при разбавленіи этого раствора водою или спиртомъ получается жидкость съ зеленою флуоресценціею.—Растворъ хризаробина въ ѣдкомъ кали поглощаетъ кислородъ изъ воздуха и окисляется въ хризофановую кислоту.—Крѣпкая сѣрная кислота растворяетъ хризаробинъ краснымъ цвѣтомъ.—Около 0,001 g. хризаробина смачиваютъ каплею дымящейся азотной кислоты, затѣмъ эту каплю размазываютъ тонкимъ слоемъ на фарфорѣ и прибавляютъ каплю ѣдкаго амміака, при чемъ происходитъ фіолетовое окрашиваніе.

Химія. Главную составную часть препарата фармакопеи представляетъ химическое соединеніе хризаробинъ $C_{30}H_{26}O_7$. Послѣдняя составляетъ около 90% очищеннаго, посредствомъ кипящаго бензола, продукта; рядомъ съ хризаробиномъ тамъ находятся около 10% растворимыхъ въ бензолѣ постороннихъ веществъ.

Хризаробинъ $C_{30}H_{26}O_7$ представляетъ собою производное хризофановой кислоты $C_{15}H_{10}O_4$. Онъ образуется изъ послѣдняго такимъ образомъ, что при возстановленіи 2 частицы хризофановой кислоты сперва принимаютъ водородъ, а затѣмъ соединяются, выдѣляя воду.



хризофановая кислота

хризаробинъ.

$$\underset{\text{хризофановая кислота}}{2[C_{15}H_{10}O_4]} + 8H = H_2O + \underset{\text{хризаробинъ.}}{C_{30}H_{26}O_7}$$

Наоборотъ, посредствомъ окисленія можно превратить хризаробинъ въ хризофановую кислоту.

$$\underset{\text{хризаробинъ}}{C_{30}H_{26}O_7} + 4O = 3H_2O + \underset{\text{хризофановая кислота.}}{2[C_{15}H_{10}O_4]}$$

Оба, какъ хризаробинъ, такъ и хризофановая кислота, какъ содержащія OH-группы при бензольномъ ядрѣ, принадлежатъ къ феноламъ и, въ виду этого, растворяются въ ѣдкихъ щелочахъ.

Въ такихъ щелочныхъ растворахъ (чистый хризаробинъ даетъ желтый растворъ) хризаробинъ окисляется уже кислородомъ воздуха и превращается въ хризофановую кислоту, причемъ растворъ принимаетъ красный цвѣтъ, характеризующій растворы щелочныхъ солей хризофановой кислоты. Въ виду этого легкаго поглощенія кислорода хризаробинъ въ медицинѣ причисляютъ къ такъ наз. редуцирующимъ лѣкарствамъ. Изъ щелочнаго раствора кислоты (HCl) снова осаждаютъ хризофановую кислоту или хризаробинъ.

Испытаніе. Предписанные фармакопеею способы испытанія можно считать, главнымъ образомъ, реакціями тождества: 1) при кипяченіи 0,5 g. хризаробина съ 1000 g. воды получается буроватый и безвкусный отваръ, не измѣняющій синюю лакмусовую бумагу и не окрашивающійся отъ хлорнаго желѣза.

2) Хризаробинъ долженъ растворяться въ 150 ч. горячаго 90%-спирта, а также и въ хлороформѣ и сѣроуглеродѣ, оставляя небольшое количество нерастворимаго вещества. 3) При накаливаніи хризаробинъ долженъ сгарать безъ остатка.

Объясненій къ приведеннымъ реакціямъ не требуется. Надо сожалѣть, что фармакопея не требуетъ полной растворимости въ кипящемъ бензолѣ: 0,1 g. хризаробина должна раствориться въ 4,5 ccm.

кипящаго бензола безъ остатка. Этимъ было бы устранено то неопредѣленное указаніе, что хризаробинъ оставляетъ во всѣхъ приведенныхъ растворителяхъ остатокъ, количество котораго не опредѣляется. Въ видѣ высокой цѣны товара нельзя не обратить вниманіе на его полную растворимость въ кипящемъ бензолѣ. Каплю такого раствора выпариваютъ на предметномъ стеклышкѣ и разсматриваютъ подъ микроскопомъ при увеличеніи въ 150 разъ, при чемъ должны быть видны выше описанныя формы кристалловъ.

О посторонникъ примѣсяхъ къ хризаробину пока ничего не было извѣстно; прибавленія хризофановой кислоты нельзя предполагать, такъ какъ она значительно дороже хризаробина.

Сохраненіе. Хризаробинъ сохраняется въ хорошо закупоренной банкѣ, хотя онъ не боится ни свѣта, ни сырости. При отпускѣ надо тщательно стараться не вдыхать хризаробина и слѣдить за тѣмъ, чтобы онъ не попалъ на слизистую оболочку. Послѣ отпуска хризаробина слѣдуетъ обмывать руки.

Примѣненіе. Полученный посредствомъ бензола хризаробинъ дѣйствуетъ одновременно какъ рвотное и какъ слабительное. Это дѣйствіе обусловливается преимущественно находящеюся въ немъ смолою, которая, примѣненная въ чистомъ видѣ, дѣйствуетъ въ 4—5 разъ сильнѣе, чѣмъ хризаробинъ. Но такъ какъ при этомъ являются еще непріятныя побочныя дѣйствія, какъ раздраженіе мочеваго пузыря, Hämaturia (при 0,2 g. сильная боль въ желудкѣ), то онъ рѣдко примѣняется внутрь. Но за то употребленіе его наружно, въ видѣ мазей, отличается успѣхомъ при различныхъ накожныхъ болѣзняхъ, при Psoriasis и болѣзняхъ съ паразитарнымъ характеромъ, какъ Pityriasis versicolor и Tinea tonsurans. При употребленіи крѣпкихъ мазей (20%) является уже послѣ нѣсколькихъ втираній сильный дерматитъ, распространяющійся далеко за предѣлами мѣста втиранія. По этому было предложено больное мѣсто, назначенное для обмазыванія, окружать кольцомъ изъ липкаго пластыря. Мѣсто втиранія окрашивается отъ хризаробина въ бурый цвѣтъ; эта окраска остается, пока кожа не будетъ замѣнена новою. Обмываніе бензоломъ будто ускоряютъ обезцвѣчиваніе и остается въ такомъ случаѣ лишь бѣлое пятно. Въ мочѣ препаратъ оказывается частью какъ хризаробинъ, частью какъ хризофановая кислота.

Фармакопея пишетъ: если прописано Acidum chrysophanicum для наружнаго употребленія, то отпускается Chrysarobinum. Въ виду существующей между двумя веществами разницы подобное предписаніе оказалось бы излишнимъ, но аптекарю все-таки придется на него обратить вниманіе, такъ какъ многіе врачи еще придерживаются того мнѣнія, что оба вещества идентичны.

---

141. Cocaïnum hydrochloratum.

Cocaïnum hydrochloricum. Хлористоводородный кокаинъ. Солянокислый кокаинъ. Cocaïnhydrochlorid. Cocaïnchlorhydrat. Salzsaures Cocaïn. Chlorhydrate de Cocaïne. Hydrochlorate of Cocaïne.

Исторія. Niemann изолировалъ въ 1860 г. впервые кокаинъ изъ листьевъ кока и далъ ему формулу $C_{16}H_{20}NO_4$. Настоящая формула $C_{17}H_{21}NO_4$ была установлена Lossen'омъ. Lossen также изолировалъ изъ листьевъ кока гигринъ и предложилъ впервые объясненіе строенія кокаина, производя и выясняя расщепленіе послѣдняго на экгонинъ, бензойную кислоту и метиловый спиртъ. W. Merck приготовилъ впервые искусственный кокаинъ нагрѣваніемъ бензоилъ-экгонина съ іодистымъ метиломъ и метиловымъ спиртомъ. — A. Einhorn выяснилъ строеніе кокаина. — Demarle наблюдалъ уже въ 1862 г. мѣстное анэстезирующее дѣйствіе

кокаина. Moréno указалъ уже въ 1868 г. на практическую примѣнимость кокаина. Но примѣненіе его въ медицинѣ въ болѣе обширныхъ размѣрахъ началось только послѣ сообщенія опытовъ Freud и Koller'a въ 1884 г. Съ тѣхъ поръ появилось множество публикацій о дѣйствіи и способахъ примѣненія этого, столь важнаго въ медицинѣ, алкалоида.

Кустарникъ кока, Erythroxylon Coca Lam., сем. Erythroxylaceae, достигаетъ до 1,5 m. вышины. Онъ носитъ на пожкахъ мелкіе цвѣтки, которые собраны небольшими полузонтиками или сидятъ одиночно въ углахъ листьевъ. Вѣнчикъ желтовато-бѣлый, 4-лепестный, лепестки снабжены характерными, двулопастными придатками. Десять тычинокъ срослись у основанія въ одну общую трубку. Гинецей верхній, съ 3 рыльцами. Листья попеременные, на черешкѣ, отъ 5—7 mm. длиною, съ 2 небольшими прилистниками, болѣе или менѣе широко-ланцетовидные, гладкіе 4—8 mm. длины, 2—4 mm. ширины, цѣльно-крайніе, края къ основанію завернуты. Верхушка листа, иногда съ легкою выемкою, снабжена коротким остріемъ, составляющимъ продолженіе главнаго нерва. Рядомъ съ главнымъ нервомъ находятся у большинства листьевъ двѣ дугообразно расположенныя тонкія линіи (валики) [1]), образовавшіяся оттого, что въ состояніи почки края листа въ этихъ мѣстахъ были заворачены вверхъ. Кустарникъ растетъ въ южной Америкѣ на Андахъ, на высотѣ 1800 m., къ сѣверу до 11° сѣв. шир., къ югу до 24° южн. шир., слѣдовательно, встрѣчается въ Перу, Боливіи, Эквадорѣ, Колумбіи, Бразиліи. Онъ часто и культивируется, кромѣ южной Америки, въ Вестъ-Индіи, Занзибарѣ, Австраліи, Остъ-Индіи. Особенно культуры послѣдняго времени оказывались очень удачными.

Какъ составныя части листьевъ кока приводятъ: кокаинъ $=C_{17}H_{21}NO_4$, аморфныя кокаиновыя основанія, особенно труксиллинъ (=труксиллкокаинъ, изатропилкокаинъ, кокаминъ) $C_{19}H_{23}NO_4$, гигринъ (по Hesse $=C_{12}H_{13}N$, по Liebermann'y смѣсь различныхъ основаній), циннамилкокаинъ $C_{19}H_{23}NO_4$, затѣмъ слѣды летучаго масла, растворимый въ эоирѣ и въ кипящемъ спиртѣ воскъ $C_{32}H_{36}O_2$ и кокадубильную кислоту, которая по Warden'y имѣетъ будто формулу $C_{17}H_{22}O_{10} + 2H_2O$.

Приготовленіе. Кокаинъ приготовляется на фабрикахъ и способы приготовленія держатся фабрикантами въ тайнѣ. Въ Америкѣ приготовляется сырой кокаинъ въ большомъ количествѣ, вывозится въ Европу и подвергается здѣсь дальнѣйшей обработкѣ.

Можно поступить слѣдующимъ образомъ:

Превращенные въ мелкій порошокъ листья кока смачиваются 20%-растворомъ соды, затѣмъ смѣшиваются или извлекаются минеральными маслами — какъ напр.: бензиномъ, нефтянымъ эоиромъ, керосиномъ. Для этого берутъ 10 ч. минеральнаго масла на 1 ч. листьевъ; перешедшіе въ масло алкалоиды извлекаются изъ него разведенною сѣрною кислотою. Такимъ же образомъ производятъ еще нѣсколько операцій до полнаго истощенія листьевъ кока. Кислый растворъ алкалоидовъ смѣшивается съ растворомъ соды въ избыткѣ; при этомъ выдѣляются кокаинъ съ изатропилкокаиномъ, циннамилкокаинъ и немного гигрина. Въ растворѣ остается бо́льшая часть гигрина. Отфильтрованный и выжатый сырой кокаинъ перекристаллизовывается изъ спирта. Полученный такимъ образомъ чистый кокаинъ превращается въ солянокислую соль тѣмъ, что его растворяютъ въ небольшомъ количествѣ крѣпкаго спирта и растворъ нейтрализуютъ спиртнымъ растворомъ соляной кислоты. Изъ этого раствора выкристаллизовывается солянокислый кокаинъ.

Свойства кокаина. Свободный кокаинъ кристаллизуется изъ спирта въ большихъ, безцвѣтныхъ, моноклиномерныхъ, 4—6 сторонних призмахъ. Онъ плавится при 98° С., имѣетъ горьковатый вкусъ и анэстезируетъ временно нервы языка (т. е. дѣлаетъ ихъ безчувственными). Онъ растворяется приблизительно въ 700 ч. воды 12° С., легко растворяется въ спиртѣ, эоирѣ, бензолѣ, толуолѣ, сѣроуглеродѣ, хлороформѣ, ацетонѣ, уксусномъ эоирѣ, керосинѣ. Растворы вращаютъ плоскость поляризованнаго свѣта влѣво. Формула кокаина $=C_{17}H_{21}NO_4$.

[1]) Эти линіи считаются характерными для листьевъ кока.

Кокаинъ легко растворяется въ разведенныхъ кислотахъ и образуетъ съ ними хорошо кристаллизующіяся соли. Въ водныхъ растворахъ кокаина производятъ осадки амміакъ, растворы ѣдкихъ и углекислыхъ щелочей.

Кислые растворы кокаина даютъ съ растворами желтой кровяной соли или хромовой кислоты осадки, затѣмъ получаются обильные осадки общими алкалоидными реактивами. Характерна для кокаина слѣдующая реакція: при смѣшиваніи нѣсколькихъ капель раствора кокаина съ 2—3 ccm. хлорной воды и прибавленіи нѣсколькихъ капель 5%-раствора хлористаго палладія получается красивый красный осадокъ, нерастворимый въ спиртѣ и эѳирѣ, растворимый въ тіосѣрнонатріевой соли. (Greittherr.).

Терапевтическое примѣненіе находятъ, кромѣ оффицинальнаго, еще слѣдующія соли:

Cocaïnum salicylicum, $C_{17}H_{21}NO_4, C_7H_6O_3$. Толстыя, короткія таблички. Легко растворимая въ водѣ, спиртѣ и эѳирѣ.

Cocaïnum nitricum, $C_{17}H_{21}NO_4, HNO_3$. Крупныя таблички, легко растворимыя въ водѣ и спиртѣ, трудно растворимыя въ эѳирѣ.

Cocaïnum hydrobromatum, $C_{17}H_{21}NO_4, HBr$, похожа на солянокислую соль, но немного труднѣе растворима въ различныхъ растворителяхъ.

Продукты разложенія кокаина и его строеніе.

1) Кокаинъ расщепляется при кипяченіи съ водою въ метиловый спиртъ и бензоилъ-экгонинъ (Einhorn).

2) При нагрѣваніи съ крѣпкою соляною кислотою, разведенною сѣрною кислотою образуются бензойная кислота, метиловый спиртъ и экгонинъ (Lossen).

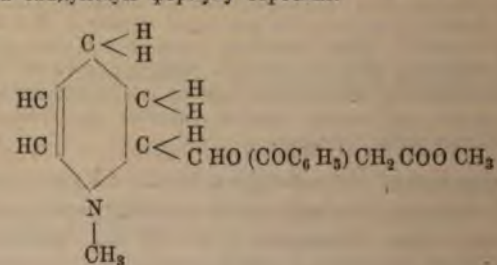
3) Экгонинъ даетъ при нагрѣваніи съ пятихлористымъ фосфоромъ и хлорокисью фосфора ангидро-экгонинъ.—Послѣдній получается также непосредственно при 8 часовомъ нагрѣваніи кокаина съ крѣпкою уксусною кислотою, насыщенною солянокислымъ газомъ (Einhorn).

4) При нагрѣваніи ангидро-экгонина съ крѣпкою соляною кислотою до 280° образуется тропидинъ (Einhorn).

5) Экгонинъ окисляется въ слабомъ водномъ растворѣ постепеннымъ прибавленіемъ разведеннаго раствора марганцовокаліевой соли въ кокаилоксиуксусную кислоту (Einhorn).

6) Экгонинъ даетъ при перегонкѣ съ известью и цинковою пылью α-этилоридинъ (Stoehr).

Всѣ эти реакціи разложенія кокаина объясняютъ его строеніе; онѣ показываютъ для кокаина слѣдующую формулу строенія:



Приведенныя подъ 1) до 5) расщепленія происходятъ, значитъ, слѣдующимъ образомъ:

$$1).\ C_6NH_{10}.CHO(COC_6H_5)CH_2COOCH_3 + H_2O$$

кокаинъ — вода

$$= C_6NH_{10}.CHO(COC_6H_5)CH_2COOH + CH_3OH$$

бензоилэкгонинъ — метиловый спиртъ

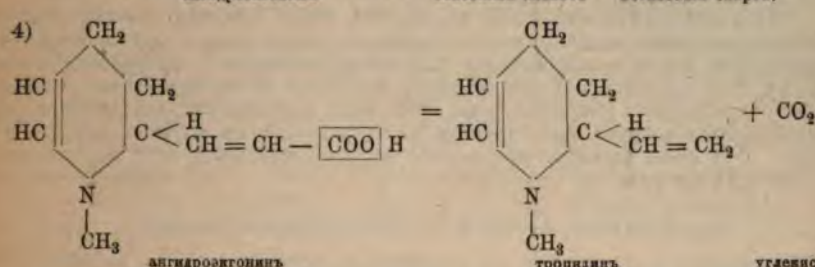
2) . C_6NH_{10} . CHO (COC_6H_5) CH_2COOCH_3 + $2H_2O$
кокаинъ вода

= C_6NH_{10} . CHOH . CH_2COOH + C_6H_5COOH + CH_3OH
эгонинъ бензойная кислота метиловый спиртъ

3) C_6NH_{10} . CHO (COC_6H_5) CH_2COOCH_3 + H_2O =
кокаинъ вода

C_6NH_{10} . CH = CH COOH + C_6H_5COOH + CH_3OH
ангидроэгонинъ бензойная кислота метиловый спиртъ.

4)



ангидроэгонинъ тропидинъ углекислота.

Реакція 4) показываетъ близкія отношенія кокаина къ атропину. Этимъ путемъ сдѣлалось возможнымъ превращеніе кокаина въ атропинъ (см. Atropinum sulfuricum стр. 429).

5) 2 (C_6NH_{10} . CH OH . CH_2COOH) + $3O_2$ =
эгонинъ кислородъ.

2 (C_6NH_{10} . CH . OH . COOH) + $2CO_2$ + $2H_2O$
кокаиловоксиуксусная кислота углекислота вода.

Синтетическій кокаинъ. Производныя эгонина. Изъ эгонина, продукта расщепленія кокаина, содержащаго азотъ, можно получить синтетическимъ путемъ кокаинъ двоякимъ образомъ:

1) Прежде всего бензоилируютъ эгонинъ посредствомъ хлористаго бензоила (C_6H_5 . CO Cl) или ангидрида бензойной кислоты и метилируютъ затѣмъ полученный бензоилэгонинъ растворѐніемъ его въ метиловомъ спиртѣ и пропусканіемъ хлористоводороднаго газа (C. Liebermann и F. Giesel, Герм. прив. 47602).

2) Растворѐніемъ эгонина въ метиловомъ спиртѣ и пропусканіемъ черезъ растворъ хлористоводороднаго газа получаютъ сперва его метиловый эѳиръ, а послѣдній превращаютъ нагрѣваніемъ съ хлористымъ бензоиломъ въ производное бензоила, т. е. въ кокаинъ (C. F. Boehringer и Söhne, Герм. прив. 47713).

Эти способы примѣняются въ техникѣ для полученія изъ находящихся въ листьяхъ кока производныхъ эгонина (такъ наз. „побочныхъ алкалоидовъ“ кока), т. е. изъ циннамиловаго и изатропиловаго кокаина, сперва эгонина, расщепленіемъ первыхъ посредствомъ соляной кислоты, а изъ эгонина при помощи указанныхъ способовъ— искусственнаго кокаина со всѣми свойствами естественнаго. Кислота, $C_9H_8O_2$, получаемая при расщепленіи изатропиловаго кокаина, рядомъ съ эгониномъ, называется изатроповою, коковою, труксиловою кислотою.

Если замѣщаютъ въ выше указанномъ способѣ метиловый спиртъ другимъ спиртомъ, а хлористый бензоилъ другимъ хлорангидридомъ, то получается цѣлый рядъ производныхъ эгонина, въ физіологическомъ отношеніи очень близко стоящихъ къ кокаину.

Изъ такихъ соединеній извѣстны, между прочимъ, слѣдующія:

Бензоилэкгонино-этиловый эөиръ (гомококаинъ, кокэтилинъ) $C_6NH_{10}.CHO(COC_6H_5)CH_2COOC_2H_5$, кристаллизуется изъ спирта въ блестящихъ призмахъ. Т. плавл. 109°.

Циннамилкокаинъ $C_6NH_{10}.CHO(C_9H_7O)CH_2COOCH_3$, образуетъ короткіе призматическіе кристаллы. Т. плавл. 121°. Онъ былъ приготовленъ синтетически изъ экгонино-метиловаго эөира и хлористаго циннамила и встрѣчается также въ листьяхъ кока, изъ которыхъ онъ выдѣляется, совершенно идентичный съ искусственнымъ. Этотъ алкалоидъ очень легко окисляется марганцовокаліевою солью, и присутствіе его въ кокаинѣ этимъ легко обнаруживается.

γ-Изатропилкокаинъ, $C_{19}H_{23}NO_4$ былъ полученъ синтетически пропусканіемъ хлористаго водорода въ метилово-спиртный растворъ γ-изатропилэкгонина, который лучше всего приготовляется дѣйствіемъ ангидрида γ-изатроповой кислоты $(C_6H_7O)_2O$ на экгонинъ. И это основаніе находится въ листьяхъ кока. Алкалоидъ аморфенъ и образуетъ аморфныя соли. Онъ легко растворяется въ спиртѣ и эөирѣ и отличается отъ кокаина болѣе трудною растворимостью въ лигроинѣ и въ растворѣ амміака. Онъ очень ядовитъ, растворомъ марганцовокаліевой соли не окисляется. См. также испытаніе.

Правый экгонинъ. Правый кокаинъ.

Если нагрѣваютъ экгонинъ или его производныя (бензоилэкгонинъ, кокаинъ и др.) въ продолженіе 24 до 72 часовъ съ крѣпкимъ (30%) растворомъ ѣдкаго кали, то изъ смѣси можно получить новое основаніе, вращающее плоскость поляризаціи вправо — правый экгонинъ (A. Einhorn и A. Marquardt). Правый экгонинъ кристаллизуется изъ спирта въ кристаллическихъ табличкахъ, т. плавл. 254° (т. плавл. экгонина находится при 198°). Правый экгонинъ въ безводномъ спиртѣ значительно труднѣе растворяется, чѣмъ экгонинъ.

Изъ праваго экгонина получается тѣмъ же путемъ, какъ изъ экгонина, цѣлый рядъ производныхъ, вращающихъ поляризованный свѣтъ вправо и дѣйствующихъ физіологически аналогично производнымъ лѣваго экгонина. Наибольшимъ интересомъ изъ цѣлаго ряда обладаетъ здѣсь правый кокаинъ (A. Einhorn и A. Marquardt). Этотъ алкалоидъ получается въ призматическихъ кристаллахъ, т. плавл. 43—45°.

Его солянокислая соль кристаллизуется изъ спирта въ большихъ (вѣроятно моноклиномерныхъ) табличкахъ, т. плавл. 205°. (Лѣвый солянокислый кокаинъ, выкристаллизованъ изъ безводнаго спирта, образуетъ (вѣроятно ромбическія) таблички, т. плавл. 181,5°). Она растворяется въ водѣ значительно труднѣе солянокислой соли обыкновеннаго кокаина.

Свойства солянокислаго кокаина. Солянокислый кокаинъ образуетъ безцвѣтные, безводные, просвѣчивающіе призматическіе кристаллы, точки кипѣнія 181,5°. Онъ растворяется при 15° въ равномъ по вѣсу количествѣ воды (даже въ 0,75 ч.), легко въ водномъ спиртѣ, трудно—въ безводномъ спиртѣ. Соль не растворяется въ эөирѣ, керосинѣ, бензинѣ, бензолѣ и толуолѣ, растворяется въ ацетонѣ и хлороформѣ. Водный растворъ имѣетъ нейтральную реакцію и отклоняетъ плоскость поляризаціи влѣво. Изъ крѣпкаго воднаго раствора онъ выкристаллизовывается съ 2 частицами воды въ призматическихъ иголкахъ, легко отдающихъ кристаллизаціонную воду. Выкристаллизованная изъ спирта соль безводна и имѣетъ формулу $C_{17}H_{21}NO_4.HCl$. Ея частичный вѣсъ = 339,1. Она состоитъ изъ 89,25% кокаина и 10,75% хлористаго водорода.

Растворы имѣютъ горьковатый вкусъ и вызываютъ на языкѣ проходящее онѣмѣніе. Отъ раствора ѣдкаго кали, прибавляемаго къ раствору соли, осаждается кокаинъ, не растворимый въ избыткѣ щелочи, трудно растворимый въ водѣ, легко—въ спиртѣ, эөирѣ, бензолѣ, хлороформѣ и сѣроуглеродѣ.

Въ водномъ растворѣ солянокислаго кокаина (1 : 50), подкисленномъ соляною кислотою, образуются осадки или мутность отъ прибав-

ленія растворовъ пикриновой кислоты (желтый), двухромокаліевой соли (желтый), хлорной ртути (бѣлый), раствора іода въ іодистомъ каліи (бурый), марганцовокаліевой соли (фіолетовый кристаллическій осадокъ изъ марганцовококаиновой и пр. солей).—Крѣпкая холодная сѣрная кислота растворяетъ солянокислый кокаинъ безъ окрашиванія; горячая же кислота разрушаетъ его.

Водные растворы довольно скоро разлагаются; по этому не слѣдуетъ держать ихъ слишкомъ долгое время въ запасѣ.

Испытаніе. Реакціи распознаванія. Приготовляютъ растворъ изъ 0,25 g. соли въ 25 ccm. воды. Растворъ долженъ быть прозраченъ и имѣть нейтральную реакцію.

1) 5 ccm. этого раствора даютъ по прибавленіи одной капли раствора ѣдкаго кали бѣлую муть, изъ которой выдѣляются, сперва бѣлые, смолистые комочки, а затѣмъ мелкія, бѣлыя иголочки. — Эти выдѣленія (свободнаго кокаина) легко растворяются въ спиртѣ и эѳирѣ (см. выше).

2) По 5 ccm. того же раствора, подкисленные нѣсколькими каплями соляной кислоты, даютъ: a) по прибавленіи нѣсколькихъ капель раствора хлорной ртути бѣлый, пушистый осадокъ (двойная ртутнококаиновая соль), b) по прибавленіи раствора іода въ іодистомъ каліи — бурый осадокъ.

3) При прибавленіи къ 5 ccm. раствора 5 капель 5%-раствора хромовой кислоты, образуется при впаденіи каждой капли ясный осадокъ, который сейчасъ же опять растворяется. Но если къ прозрачному раствору прибавить 1 ccm. чистой крѣпкой соляной кислоты, то образуется сейчасъ же болѣе или менѣе смолистый, оранжевый осадокъ (хромокислый кокаинъ). При постепенномъ прибавленіи соляной кислоты осадокъ получается болѣе порошкообразнымъ (K. Mezger).

4) 5 ccm. раствора даютъ по прибавленіи 2 ccm. насыщеннаго раствора марганцовокаліевой соли фіолетовый осадокъ марганцовококаиновой соли (Giesel).

5) При нагрѣваніи небольшаго количества соли со спиртнымъ растворомъ ѣдкаго кали въ пробиркѣ, появляется сейчасъ же характерный запахъ этиловаго эѳира бензойной кислоты. (Опредѣленіе бензоиловой группы въ кокаинѣ)

6) Растворъ 0,1 g. соли съ 1 ccm. крѣпкой сѣрной кислоты (см 9), при нагрѣваніи въ водяной банѣ въ продолженіе нѣсколько минутъ, послѣ прибавленія нѣсколько ccm. воды, даетъ бѣлое, кристаллическое выдѣленіе бензойной кислоты. (Опредѣленіе бензоиловой группы въ кокаинѣ (Biel).

7) Водный, подкисленный азотною кислотою растворъ соли даетъ съ азотносеребряной солью бѣлый осадокъ хлористаго серебра.

II. Опредѣленіе посторонннихъ примѣсей.

8) При накаливаніи испытуемой соли на платиновой пластинкѣ не должно получаться никакого остатка огнепостоянныхъ (неорганическихъ) веществъ.

9) 0,1 g. соли даетъ съ 1 ccm. крѣпкой сѣрной кислоты безцвѣтный растворъ. (Желтое или бурое окрашиваніе указываетъ на поверхностное очищеніе кокаина. Примѣсь сахара или дру-

гихъ органическихъ веществъ дала бы бурую окраску, примѣсь салицина — красную).

10) 0,1 g. соли даетъ съ 1 ccm. азотной кислоты безцвѣтный растворъ. (Случайная примѣсь морфина дала бы красное окрашиваніе).

11) Проба съ марганцовокаліевою солью. Къ раствору 0,1 g. соли въ 5 ccm. воды прибавляютъ 5 капель разведенной сѣрной кислоты и 1 каплю раствора марганцовокаліевой соли (1 : 100), при чемъ фіолетовое окрашиваніе жидкости не должно исчезнуть въ продолженіе $^1/_2$ часа. Надо слѣдить за тѣмъ, чтобы въ растворъ не попала пыль, могущая произвести обезцвѣченіе раствора марганцовокаліевой соли.

Проба указываетъ на присутствіе въ кокаинѣ циннамилкокаина, который совершенно разрушается марганцовокаліевою солью. Въ случаѣ присутствія болѣе значительнаго количества въ кокаинѣ названнаго основанія, при описанной пробѣ могутъ быть возстановлены нѣсколько капель раствора марганцовокаліевой соли. При этомъ можно приблизительно опредѣлить, что 1 каплѣ марганцоваго раствора соотвѣтствуютъ 0,4% находящихся въ кокаинѣ побочныхъ алкалоидовъ.

Эту пробу можно сдѣлать болѣе чувствительною, если вмѣсто 1%-раствора марганцовокаліевой соли берутъ 1‰-растворъ. Химически чистый солянокислый кокаинъ всегда выдерживаетъ эту пробу (то же самое относится и къ хорошимъ сортамъ продажнаго товара). Чтобы при этомъ болѣе чувствительномъ измѣненіи пробы окрашиваніе могло выступить ярче, растворяютъ лучше 0,1 g. соли съ 1 ccm. воды и 1 каплей разведенной сѣрной кислоты.

12) *Амміачная проба Mac Lagan'a. Къ раствору 0,1 g. соли съ 100 ccm. воды прибавляютъ 5 капель раствора амміака и жидкость быстро помѣшиваютъ палочкою по стѣнкамъ сосуда, при чемъ образуются кристаллическія полоски (изъ свободнаго кокаина), а жидкость остается прозрачною.

При быстромъ треніи кристаллизація должна непремѣнно наступить въ теченіе 5 минутъ, если препаратъ былъ чистъ, въ другомъ случаѣ въ солянокисломъ кокаинѣ находятся вещества, препятствующія кристаллизаціи (въ недостаточно очищенномъ препаратѣ).

Появляющаяся сейчасъ же, при прибавленіи амміака, млечная муть указываетъ на присутствіе нѣсколькихъ процентовъ ядовитаго изатропилкокаина (въ амміакѣ труднѣе растворимаго, чѣмъ кокаинъ).

13) Проба соли, нагрѣтая до 100°, не должна значительно убавится въ вѣсѣ (отсутствіе кристаллизаціонной воды). Нѣсколько лѣтъ тому назадъ появился въ торговлѣ уже упомянутый солянокислый кокаинъ съ кристаллизаціонною водою $C_{17}H_{21}NO_4 + 2H_2O$; подобный препаратъ фармакопеею не допускается.

Сохраненіе. Препаратъ сохраняется съ предосторожностью (списокъ Б.) въ хорошо закупоренной банкѣ.

Отпускъ. Для наружнаго употребленія служатъ растворы отъ 2 до 10% солянокислаго кокаина. Эти растворы должны быть приготовляемы ex tempore, такъ какъ они очень скоро разлагаются на экгонинъ и бензойную кислоту. Даже стерилизованные растворы быстро разлагаются.

Дѣйствіе, примѣненіе, дозировка. Кокаинъ отличается свойствомъ, временно анэстезировать окончанія чувствительныхъ нервовъ, а именно, вліянію кокаина подвергаются только тѣ части нервовъ, которыя имѣютъ непосредственное соприкосновеніе съ растворомъ кокаина. Это свойство пріобрѣло кокаину обширное примѣненіе какъ мѣстное анэстезирующее средство.

Слизистыя оболочки всасываютъ съ большою легкостью кокаинъ изъ водянаго раствора и, вслѣдствіе того быстро анэстезируются. Чтобы вызывать онѣмѣніе на другихъ частяхъ тѣла, растворъ кокаина впрыскиваютъ подъ кожу, такъ какъ эпидермисъ препятствуетъ дѣйствію помѣщеннаго на кожу кокаина на окончанія нервовъ. Дѣйствіе кокаина наступаетъ черезъ нѣсколько минутъ и продолжается 10—15 минутъ.

Въ нѣсколько лѣтъ практическаго примѣненія кокаину удалось пріобрѣсти обширнѣйшее терапевтическое значеніе. Онъ употребляется при хирургическихъ операціяхъ, извлеченіи зубовъ, для утоленія зубной боли и отъ ожоговъ. Онъ является незамѣнимымъ средствомъ при операціяхъ въ носу, гортани, глоткѣ, мочеполовомъ аппаратѣ, равно какъ и въ офтальмологіи.—Для обмазыванія слизистой оболочки употребляются 10, даже 20%-растворы солянокислаго кокаина, въ глаза впускаютъ 2 до 10%-растворы, для впрыскиванія пользуются 5 до 10%-растворами.

При извлеченіи больнаго зуба, десны сперва обмазываютъ растворомъ кокаина, затѣмъ впрыскиваютъ туда $^1/_4$ или $^1/_2$ шприца Праватца 5%-раствора. Такимъ образомъ удается въ большинствѣ случаевъ съ 0,0125 до 0,025 g. кокаина еще черезъ 5—10 минутъ совершенно безболѣзненное извлеченіе зуба.

Кокаинъ, принятый внутрь, утоляетъ чувство жажды и голода. Онъ употребляется для удаленія тошноты у беременныхъ и при морской болѣзни. Затѣмъ онъ примѣняется, какъ средство противъ морфинизма. Но слѣдуетъ предостерегать отъ продолжительнаго, правильнаго употребленія кокаина, такъ какъ послѣдствіемъ этого непремѣнно является особаго рода разстройство нервовъ, соотвѣтствующее хроническому отравленію морфиномъ (кокаинизмъ).

Высшій однократный пріемъ: 1 гранъ = 0,06 g.
Высшій суточный пріемъ: $2^1/_2$ грана = 0,15 g.

---

*142. Codeïnum.

Кодеинъ. Kodeïn. Codeïne. Codeia.

Исторія. Кодеинъ открылъ въ 1832 г. Robiquet и назвалъ его Codéine (отъ κωδεια или κωδη, маковая головка). Онъ его выдѣлилъ изъ приготовленной впервые Gregory'емъ двойной соли, состоящей изъ хлористоводородныхъ соединеній морфина и кодеина. Въ послѣднемъ кодеинъ составляетъ $^1/_{30}$ или $^1/_{15}$ часть. Превращеніе морфина въ кодеинъ совершили Grimaux, Hesse, Knoll.

Приготовленіе. Кодеинъ находится въ опіѣ въ количествѣ около 0,5—0,75%. Онъ получается какъ побочный продуктъ при приготовленіи морфина по способу Robertson'a, видоизмѣненному Gregory'емъ. Полученный изъ 1000 g. опія на холодной водѣ настой смѣшивается съ 100 g. порошка мрамора, послѣ осажденія послѣдняго слитая съ него жидкость выпаривается до консистенціи сиропа, растворяется въ 3 литрахъ холодной воды, фильтруется, снова выпаривается до 750 ccm., смѣшивается еще въ горячемъ состояніи съ 50 g. чистаго хлористаго кальція въ концентрированномъ растворѣ и 10 g. соляной кислоты. Черезъ нѣкоторое время жидкость снова фильтруютъ, опять выпариваютъ, послѣ удаленія выдѣляющейся при этомъ меконокальціевой соли выпариваютъ до консистенціи сиропа и оставляютъ на двѣ недѣли въ покоѣ. Въ это время изъ жидкости выдѣляются бурыя, кристаллическія массы, состоящія изъ двойной соли хлористоводороднаго кодеина съ хлористоводороднымъ морфиномъ. Эта масса растворяется въ подкисленной соляною кислотою водѣ и перекристаллизовывается, кристаллы опять растворяются, обезцвѣчиваются животнымъ углемъ и къ раствору прибавляется ѣдкій амміакъ въ небольшомъ избыткѣ. Ѣдкій амміакъ выдѣляетъ совершенно морфинъ, а кодеинъ остается въ растворѣ. Освобожденный посредствомъ фильтраціи отъ морфина растворъ содержитъ хлористый аммоній и хлористоводороднокодеиновую соль; къ нему прибавляютъ немного раствора ѣдкаго кали и нагрѣваютъ, для разложенія части хлористаго аммонія, затѣмъ выпариваютъ до кристаллизаціи. Хлористоводороднокодеиновая соль, растворимая въ 20 ч. воды,

выкристаллизовывается первою. Освобожденная отъ маточнаго раствора, выжиманіемъ между пропускною бумагою, кодеиновая соль растворяется въ 5 ч. горячей воды, изъ раствора выдѣляютъ посредствомъ раствора ѣдкаго кали кодеинъ (въ видѣ маслообразной или сплавленной массы); послѣ охлажденія и застыванія массы, ее растворяютъ въ разведенной соляной кислотѣ, обрабатываютъ животнымъ углемъ, снова выдѣляютъ ѣдкимъ кали и, наконецъ, перекристаллизовываютъ изъ эѳира, содержащаго воду.

Химія. Кодеинъ имѣетъ формулу $C_{18}H_{21}NO_3 + H_2O$. Онъ представляетъ въ химическомъ отношеніи метиловый эѳиръ морфина:

$$\underset{\text{морфинъ}}{C_{17}H_{17}NO\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}} \qquad \underset{\text{кодеинъ}}{C_{17}H_{17}NO\begin{matrix}OH\\OCH_3\end{matrix}}$$

изъ котораго онъ получается синтетическимъ путемъ слѣдующимъ образомъ:

1) 1 частица морфина нагрѣвается съ 1 частицею ѣдкаго кали или натра и 1 частицею іодистаго метила въ метиловомъ спиртѣ до 60° С. и образовавшійся метиловый морфинъ (кодеинъ) извлекается изъ продукта реакціи посредствомъ эѳира (D o t t):

$$\underset{\text{морфинъ}}{C_{17}H_{19}NO_3} + NaOH + \underset{\substack{\text{іодистый}\\\text{метилъ}}}{JCH_3} = NaJ + H_2O + \underset{\text{кодеинъ.}}{C_{17}H_{18}(CH)_3NO_3}$$

2) 1 ч. морфина растворяютъ въ 2 ч. 90%-спирта, содержащаго немного ѣдкаго кали или натра, къ раствору прибавляютъ теоретическое количество или незначительный избытокъ метилосѣрнонатріевой или каліевой соли и нагрѣваютъ съ обратнымъ холодильникомъ въ продолженіе 2 часовъ въ водяной банѣ. Продуктъ реакціи затѣмъ нейтрализуютъ сѣрною кислотою, удаляютъ спиртъ нагрѣваніемъ, остатокъ разбавляютъ водою, неизмѣненный морфинъ осаждаютъ амміакомъ и изъ фильтрата извлекаютъ кодеинъ взбалтываніемъ съ бензоломъ (K n o l l):

$$\underset{\text{морфинъ}}{C_{17}H_{19}NO_3} + NaOH + \underset{\substack{\text{метилосѣрно-}\\\text{натріевая соль}}}{NaSO_4CH_3} = H_2O + Na_2SO_4 + \underset{\text{кодеинъ.}}{C_{17}H_{18}(CH)_3NO_3}$$

Свойства. Кодеинъ выдѣляется изъ раствора въ бензолѣ или безводномъ эѳирѣ въ видѣ мелкихъ, блестящихъ, безводныхъ, ромбическихъ кристалловъ, которые плавятся при 155° С. Изъ эѳира, содержащаго воду или изъ воднаго раствора онъ выдѣляется въ безцвѣтныхъ, прозрачныхъ, иногда довольно крупныхъ, ромбическихъ октаэдрахъ, содержащихъ 1 частицу кристаллизаціонной воды. На сухомъ воздухѣ или въ тепломъ мѣстѣ послѣдній препаратъ немного вывѣтривается; при 120° С. кристаллизаціонная вода, составляющая 5,68%, совершенно улетучивается. Удѣльный вѣсъ 1,30. Кодеинъ растворяется въ 80 ч. воды при 15° С., при 100° С. — въ 17 ч. Водный растворъ имѣетъ горькій вкусъ, щелочную реакцію и отклоняетъ плоскость поляризаціи влѣво. Въ кипящей водѣ кодеинъ плавится въ маслообразную жидкость, которая при достаточномъ количествѣ воды постепенно растворяется. Легко растворяется въ спиртѣ, эѳирѣ, хлороформѣ, амиловомъ спиртѣ, бензолѣ, сѣроуглеродѣ и разведенныхъ кислотахъ, не растворяется въ нефтяномъ бензинѣ и нефтяномъ эѳирѣ. Въ ѣдкомъ амміакѣ и въ углекислыхъ щелочахъ кодеинъ легко растворяется, но не растворяется въ ѣдкомъ кали и натрѣ (чѣмъ отличается отъ морфина).

Какъ уже было объяснено при апоморфинѣ, кодеинъ превращается въ апоморфинъ, также какъ и морфинъ, при нагрѣваніи съ соляною кислотою до 140°. См. стр. 352.

Испытаніе. Изъ реакцій, служащихъ для опредѣленія тождества кодеина, въ фармакопею помѣщены слѣдующія, основанныя на отношеніи раствора въ сѣрной кислотѣ къ окисляющимъ веществамъ.

1) Въ 10 ч. чистой, концентрированной сѣрной кислоты растворяется 1 ч. кодеина при обыкновенной температурѣ безъ окра-

шиванія; черезъ нѣсколько дней, или, при нагрѣваніи сейчасъ, растворъ принимаетъ синеватую окраску; при нагрѣваніи же такого раствора до 150° и прибавленіи послѣ охлажденія капли азотной кислоты, жидкость окрашивается въ кровяно-красный цвѣтъ. (Dragendorff).

2) При нагрѣваніи кодеина съ крѣпкою сѣрною кислотою, содержащею слѣды хлорнаго желѣза (на 100 g. H_2SO_4 1 каплю раствора Fe_2Cl_6), получается растворъ синяго или фіолетоваго цвѣта. Соли морфина окрашиваются только въ нейтральномъ растворѣ.

3) При смѣшеніи 1 mg. кодеина съ 2 каплями Лабарраковой воды (раствора NaOCl) и 3 каплями крѣпкой сѣрной кислоты, происходитъ превосходное голубое окрашиваніе.

4) Слабая хлорная вода не окрашиваетъ кодеина, но отъ крѣпкой хлорной воды происходитъ красное окрашиваніе, особенно, если прибавляютъ каплю амміака.

Кодеинъ не долженъ содержать морфина, сахара и другихъ постороннихъ веществъ.

Чистота его опредѣляется, прежде всего, физическими его свойствами: растворимостью въ водѣ, въ ѣдкомъ амміакѣ, въ эѳирѣ—0,1 g. кодеина въ 5 ccm. послѣдняго, (въ которыхъ морфинъ не растворяется), и тѣмъ, что при накаливаніи онъ долженъ сгорать безъ остатка.

Въ присутствіи сахара растворъ кодеина въ концентрированной сѣрной кислотѣ окрашивается при осторожномъ нагрѣваніи въ кровяно-красный цвѣтъ.

Немного кодеина (0,02 g.) растворяютъ въ безводномъ спиртѣ (2 g.), осторожно нагрѣвая, и выливаютъ остывшій растворъ на стеклянную пластинку. Здѣсь онъ высыхаетъ въ прохладномъ мѣстѣ въ видѣ прозрачнаго лака. Черезъ 10—15 часовъ прозрачность исчезаетъ, слой дѣлается мутноватымъ и въ немъ появляются листообразныя образованія (рис. 102 (г)). Если въ теченіе первыхъ часовъ являются другія образованія, напр., въ видѣ капель (и), то кодеинъ нельзя считать чистымъ.

Рис. 102. Спиртный растворъ кодеина, засушенный на стекляной пластинкѣ. (г) Кристаллы чистаго кодеина. (и) Капелько-образный видъ нечистаго кодеина.

Сохраненіе. Съ предосторожностью (списокъ В.) въ хорошо закупоренной банкѣ.

Примѣненіе. Кодеинъ дѣйствуетъ, какъ снотворное, но слабѣе морфина. Отъ послѣдняго онъ отличается отсутствіемъ непріятныхъ послѣдствій и побочныхъ дѣйствій и тѣмъ, что не причиняетъ запора. Поэтому его употребляютъ вмѣсто морфина, особенно у дѣтей, ослабленныхъ и пожилыхъ людей.

Высшій однократный пріемъ: 1 гранъ = 0,06 g.

Высшій суточный пріемъ: 3 грана = 0,18 g.

Sirupus Codeïni, Sirop de Codeïne французской фармакопеи, содержитъ 0,02 g. кодеина въ 10 g. сахарнаго сиропа.

143. Codeïnum phosphoricum.

Phosphas Codeïni. Фосфорнокодеиновая соль. Kodeïnphosphat. Phosphorsaures Kodeïn. Phosphate de Codeïne. Phosphat of Codeia.

Приготовленіе. Для приготовленія фосфорнокодеиновой соли прибавляютъ къ оффицинальной фосфорной кислотѣ столько кодеина (см. № 142), пока въ растворѣ не останется лишь слабо кислая реакція. При добровольномъ испареніи такого раствора, а также при осажденіи его избыткомъ крѣпкаго спирта, при обыкновенной температурѣ, получается фосфорнокодеиновая соль, соотвѣтствующая требованіямъ фармакопеи, съ составомъ

$$C_{18}H_{21}NO_3 . H_3PO_4 + 2H_2O.$$

При перекристаллизованіи оффицинальной фосфорнокодеиновой соли, имѣющей выше указанный составъ, изъ слабаго спирта при нагрѣваніи, получается препаратъ, содержащій меньше воды:

$$2[C_{18}H_{21}NO_3 . H_3PO_4] + H_2O \text{ или } C_{18}H_{21}NO_3 . H_3PO_4 + {}^1/_2 H_2O.$$

Кромѣ того встрѣчаются въ торговлѣ препараты, содержаніе въ которыхъ фосфорной кислоты значительно выше соотвѣтствующаго формулѣ $C_{18}H_{21}NO_3 . H_3PO_4$ (E. Schmidt. Apoth-Zeitg. 1890, 366.).

Свойства. Фосфорнокодеиновая соль представляетъ кристаллическій, бѣлый порошокъ, легко растворимый въ 4 ч. воды, нѣсколько труднѣе—въ спиртѣ; вслѣдствіе этого въ концентрированномъ водномъ растворѣ спиртомъ производится осадокъ. Водный растворъ имѣетъ слабокислую реакцію и горькій вкусъ. Отъ прибавленія ѣдкаго кали къ раствору соли выдѣляется кодеинъ, въ видѣ вязкой массы, прилипающей къ стѣнкамъ трубки. При нагрѣваніи эта масса сливается въ маслянистыя капли, которыя, по охлажденіи жидкости, застываютъ въ мелкіе, безцвѣтные ромбическіе столбики.

При 100° соль теряетъ всю кристаллизаціонную воду, которая фармакопеею опредѣляется приблизительно въ 8%. Изъ этого слѣдуетъ, что оффицинальная фосфорнокодеиновая соль должна имѣть химическій составъ $C_{18}H_{21}NO_3 . H_3PO_4 + 2H_2O$. Такой препаратъ состоитъ изъ 69% кодеина $C_{18}H_{21}NO_3$, 22,6% фосфорной кислоты H_3PO_4 и 8,3% воды H_2O. Его частичный вѣсъ = 433. По E. Schmidt'у является характернымъ свойствомъ чистой фосфорнокодеиновой соли, не окрашиваться при нагрѣваніи до 100°, между тѣмъ какъ не совсѣмъ чистые препараты торговли въ такомъ случаѣ принимаютъ сѣрый цвѣтъ въ болѣе или менѣе значительной степени.

По своему химическому составу оффицинальная фосфорнокодеиновая соль представляетъ кислую соль фосфорной кислоты, такъ какъ въ ней соединена 1 частица основанія съ 1 частицею трехосновной фосфорной кислоты.

Испытаніе. Къ характернымъ реакціямъ кодеина, приведеннымъ въ статьѣ № 142, при описаніи чистаго кодеина, прибавляемъ здѣсь слѣдующія:

Въ водномъ растворѣ фосфорнокодеиновой соли (1 : 20) растворъ азотносеребряной соли производитъ желтый осадокъ, растворъ ѣдкаго кали—бѣлый. Желтый осадокъ состоитъ изъ фосфорносеребря-

ной соли, растворимой въ азотной кислотѣ и въ амміакѣ, бѣлый же осадокъ представляетъ свободный кодеинъ, нерастворимый въ избыткѣ ѣдкаго кали (отличіе отъ морфина).

На постороннія примѣси испытываютъ слѣдующимъ образомъ:

Растворъ зернышка (0,01 g.) красной кровяной соли въ 10 ccm. воды, съ прибавленіемъ капли раствора хлорнаго желѣза, не долженъ тотчасъ-же окрашиваться синимъ цвѣтомъ отъ прибавленія 1 ccm. воднаго раствора фосфорнокодеиновой соли (1 : 100), что указывало бы на присутствіе морфина. Реакція основывается на томъ, что присутствующій морфинъ возстановилъ бы изъ красной кровяной соли желтую соль, которая съ хлорнымъ желѣзомъ образовала бы „берлинскую синь“. Реакція должна появиться сейчасъ же.

Водный растворъ соли (1 : 20), подкисленный азотною кислотою, отъ прибавленія раствора азотносеребряной соли не долженъ измѣняться (бѣлая муть = хлоръ; азотная кислота требуется, чтобы держать въ растворѣ фосфорносеребряную соль), а отъ азотнобаріевой соли допускается лишь слабая мутность. (Слѣды сѣрной кислоты, слѣдовательно допускаются).

Чтобы получить точное представленіе о достоинствѣ фосфорнокодеиновой соли, производятъ опредѣленіе содержанія въ ней кодеина слѣдующимъ образомъ: 0,2 g. фосфорнокодеиновой соли растворяютъ въ 5 ccm. воды, прибавляютъ 3 ccm. раствора ѣдкаго кали и вытряхиваютъ 3 раза подъ рядъ, каждый разъ 5 ccm. хлороформа. Соединенныя хлороформныя вытяжки выпариваются въ стекляной чашечкѣ, оставшіеся кристаллы кодеина просушиваются при 120° C. и взвѣшиваются. Остатокъ долженъ вѣсить не менѣе 0,13 g. (безводный кодеинъ) и изслѣдуется еще на полную летучесть при накаливаніи.

Сохраненіе. Съ предосторожностью (списокъ Б.) въ хорошо закупоренной банкѣ.

Примѣненіе. Дѣйствіе фосфорнокодеиновой соли не отличается отъ дѣйствія чистаго кодеина, но оно слабѣе, такъ какъ соль содержитъ только 69% кодеина. Предпочитается чистому кодеину для подкожныхъ впрыскиваній, какъ легче растворимая, чѣмъ послѣдній. Прописывается внутрь по 0,02 — 0,05 g. pro dosi, 2—3 раза въ день въ порошкахъ. Для подкожныхъ впрыскиваній въ растворахъ по 0,3—0,5 g. на 10 g. воды, по $^1/_2$—1 шприца.

Высшій однократный пріемъ: 1 гранъ = 0,06 g.
Высшій суточный пріемъ: 3 грана = 0,18 g.

---

144. Coffeïnum.

Кофеинъ. Coffeïn. Theïnum. Guaraninum. Caffeïne. Theïne. Guaranine. Caffeïne.

Исторія. Кофеинъ приготовили въ чистомъ видѣ въ 1820 г. Runge, въ 1821 г. Pelletier, Caventou и Robiquet, затѣмъ изучали его химическій составъ Liebig и Wöhler. Oudry (1827) нашелъ кофеинъ въ китайскомъ чаѣ, Th. Martius (1840) въ Гуаранѣ, Stenhouse (1843) въ парагуайскомъ чаѣ, Attfield (1865) въ орѣхѣ Кола. Его нашли до 5% въ Гуаранѣ, т. е. въ плодахъ Paullinia sorbilis, отъ 2—3% въ китайскомъ чаѣ, отъ 0,5—1% въ кофе, отъ 1—1,2% въ сухихъ кофейныхъ листьяхъ, отъ 0,5—1% въ парагуайскомъ чаѣ (сухихъ листьяхъ Ilex Paraguayensis), до 2% въ орѣхѣ Гуру или Кола. Названія кофеинъ, теинъ, гуараninъ, псоралеинъ означаютъ одно и то же вещество. Во всѣхъ

указанныхъ растеніяхъ кофеинъ находится въ связи съ кофедубильною и другими, сходными съ дубильнымъ веществомъ, кислотами. Strecker приготовилъ искусственный кофеинъ изъ теобромина.

Приготовленіе. Кофеинъ получается теперь почти исключительно изъ такъ наз. чайной пыли, т. е. отбросовъ чая, содержащихъ не болѣе 1,7% алкалоида. Приготовленіе кофеина не даетъ никакой прибыли. Между тѣмъ, какъ 25 лѣтъ тому назадъ за 1 kg. кофеина еще платили 200 марокъ, то же количество теперь можно купить за 16 марокъ.

Хотя приготовленіе кофеина въ фармацевтической лабораторіи не даетъ пользы, но его можно рекомендовать съ учебною цѣлью. Оно соединяется цѣлесообразно съ опредѣленіемъ содержанія кофеина въ чаѣ.

a) Приготовленіе въ небольшомъ количествѣ. 100 g. порошкованнаго китайскаго чая извлекаются 4 раза горячею, перегнанною водою. Фильтрованныя вытяжки выпариваются и высушиваются послѣ прибавленія 10 — 15 g. жженой магнезіи. Сухой, порошкованный остатокъ извлекается затѣмъ хлорофомомъ. Послѣ испаренія послѣдняго остается обыкновенно окрашенный въ зеленоватый цвѣтъ „сырой кофеинъ“, который очищается перекристаллизовываніемъ изъ горячей воды, послѣ обработки съ животнымъ углемъ.

b) Приготовленіе въ большихъ размѣрахъ. Кофеинъ получается на фабрикахъ, какъ уже сказано, изъ чайной пыли. Послѣднюю извлекаютъ нѣсколько разъ горячею водою, вытяжки выпариваютъ до консистенціи экстракта, изъ послѣдняго выдѣляютъ дубильныя кислоты и проч., прибавленіемъ известковаго молока и извлекаютъ кофеинъ спиртомъ. Послѣ отгонки спирта остается сырой кофеинъ, который очищается перекристаллизовываніемъ послѣ прибавленія животнаго угля.

c) A. H. Allen (Pharm. Journ. and Trans. 1892. 24. 213) предлагаетъ слѣдующій удобный способъ для опредѣленія теина въ чаѣ: 6 g. превращеннаго въ мелкій порошокъ чая кипятятъ съ 500 ccm. воды въ колбѣ, соединенной съ обратно поставленнымъ холодильникомъ, въ продолженіе 6 — 8 часовъ; жидкость фильтруютъ и остатокъ на фильтрѣ промываютъ водою до 600 ccm. Фильтратъ нагрѣваютъ до кипѣнія, прибавляютъ 4 g. свинцоваго сахара (для удаленія дубильныхъ веществъ) и нагрѣваютъ при обратномъ холодильникѣ еще 10 минутъ, послѣ чего удаляютъ огонь. Окрашивающія вещества при этомъ выдѣляются въ видѣ хлопьевъ; если же жидкость при этомъ не сдѣлалась совершенно безцвѣтною, то прибавляютъ еще немного свинцоваго сахара и повторяютъ кипяченіе. Обезцвѣченную жидкость фильтруютъ, выпариваютъ 500 ccm. (= 5 g. чая) до 50 ccm., осаждаютъ свинецъ посредствомъ фосфорнонатріевой соли, фильтруютъ и выпариваютъ до 40 ccm. Остатокъ вытряхиваютъ 4—5 разъ хлороформомъ и хлороформовыя вытяжки выпариваютъ до суха. Полученный такимъ образомъ кофеинъ состоитъ изъ снѣжнобѣлыхъ кристалловъ.

Въ послѣднихъ, пахучихъ маточныхъ разсолахъ Kossel нашелъ новое основаніе, названное имъ теофиллиномъ, имѣющее по его изслѣдованіямъ формулу $C_7H_8N_4O_2 + H_2O$ и представляющее диметилксантинъ, но отличающееся отъ теобромина.

Свойства. Выкристаллизованный изъ воды, кофеинъ представляетъ игольчатые, тонкіе, бѣлые, шелковистые кристаллы, спутанные въ одну общую массу. Онъ растворяется въ 80 ч. холодной, 2 ч. кипящей воды. Послѣдній растворъ застываетъ при охлажденіи въ кристаллическую массу. Затѣмъ онъ растворяется въ 50 ч. 90%-спирта, 600 ч. эѳира, 100 ч. бензола, 1700 ч. сѣроуглерода и 9 ч. хлороформа. Уд. вѣсъ = 1,23. Выкристаллизованный изъ воды кофеинъ имѣетъ формулу $C_8H_{10}N_4O_2 + H_2O$ (частичный вѣсъ = 212); онъ содержитъ, слѣдовательно, 8,49% кристаллизаціонной воды. Изъ безводнаго спирта и изъ эѳира кофеинъ кристаллизуется безъ воды = $C_8H_{10}N_4O_2$. Кофеинъ теряетъ кристаллизаціонную воду при 120°, но часть послѣдней улетучивается уже при обыкновенной температурѣ, такъ что кофеинъ обыкновенно имѣетъ видъ вывѣтрившейся соли. При 180° кофеинъ возгоняется, при 231° плавится и кипитъ при 384°. Пары кофеина безцвѣтны и не

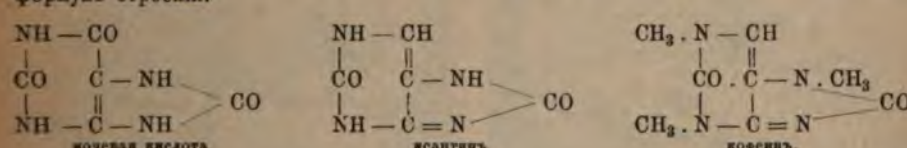
имѣютъ запаха. При накаливаніи на платиновой пластинкѣ кофеинъ сгараетъ безъ остатка.

Водный растворъ не отклоняетъ плоскости поляризаціи и не измѣняетъ лакмусовой бумаги. Хотя онъ не имѣетъ щелочной реакціи, но все-таки кофеинъ слѣдуетъ считать алкалоидомъ, т. е. основаніемъ, такъ какъ извѣстны хорошо характеризованныя его соли. Такія соли образуются, впрочемъ, только съ крѣпкими кислотами, соли со слабыми кислотами неизвѣстны, вѣроятно, вслѣдствіе того, что таковыя легко разлагаются. Такъ напр., оказались такъ наз. лимоннокислыя, или молочнокислыя, или мышьяковокислыя соли кофеина простыми смѣсями. Изъ своихъ солей съ крѣпкими кислотами кофеинъ не выдѣляется амміакомъ или ѣдкими щелочами, такъ какъ въ щелочахъ онъ значительно легче растворяется, чѣмъ въ чистой водѣ.

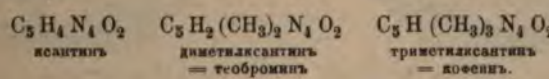
Реакцію распознаванія см. испытаніе.

Не лишено значенія то обстоятельство, что растворимость кофеина въ водѣ значительно повышается присутствіемъ нѣкоторыхъ веществъ, напр.: бромистаго калія, бензойнонатріевой соли, салицилонатріевой соли, циннамилонатріевой соли, антипирина, см. далѣе.

Химія. Кофеинъ есть производное ксантина, который въ свою очередь находится въ близкихъ отношеніяхъ къ мочевой кислотѣ, какъ видно изъ нижеслѣдующихъ формулъ строенія:

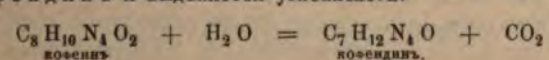


Съ другой стороны, слѣдующія формулы показываютъ отношенія теобромина и кофеина къ ксантину:



Описанныя отношенія къ мочевой кислотѣ, къ ксантину и теобромину проявляются также въ нѣкоторыхъ реакціяхъ кофеина. Такъ напр., можно получить кофеинъ искусственнымъ образомъ, дѣйствуя іодистымъ метиломъ на теоброминъ.

При дѣйствіи гидрата барія или спиртнаго раствора ѣдкаго кали на кофеинъ получается кофеидинъ и выдѣляется углекислота:



Кофеидинъ въ свою очередь разлагается дальше на метиламинъ, амміакъ, метиламидоуксусную кислоту, муравьиную кислоту и углекислоту.

Дѣйствіемъ азотной кислоты на кофеинъ получается или амалиновая кислота, $C_{12}H_{12}N_6O_7$, или холестрофанъ $C_3(CH_3)_2N_2O_3$. При выпариваніи кофеина съ хлорною водою образуется также амалиновая кислота.

Испытаніе. Какъ реакцію для распознаванія кофеина, фармакопея приводитъ слѣдующую: около 0,001 g. кофеина смѣшивается на часовомъ стеклышкѣ съ 3—4 каплями хлорной воды (или съ каплею крѣпкой азотной кислоты) и жидкость выпаривается въ водяной банѣ до-суха, при чемъ получается остатокъ желто-краснаго цвѣта. Если затѣмъ на нагрѣтое стеклышко налить каплю амміака, то этотъ остатокъ окрашивается пурпуровымъ цвѣтомъ. — Реакція основывается

на образованіи амалиновой кислоты; амміачный газъ окрашиваетъ амалиновую кислоту постепенно краснымъ и темнофіолетовымъ цвѣтомъ, и образующееся при этомъ соединеніе (= мурексоинъ) растворяется въ водѣ пурпуровымъ цвѣтомъ. Подобныя реакціи даютъ также и теоброминъ и мочевая кислота = изопурпуровую (мурексидовую) реакцію. Ксантинъ не даетъ послѣ окисленія окрашиванія амміакомъ, но окрашивается съ растворомъ ѣдкаго кали или натра.

Очень характерною для кофеина является форма кристалловъ, полученныхъ изъ воднаго и изъ хлороформнаго растворовъ. a) Нѣсколько капель воднаго раствора кофеина (1 : 80) высушиваютъ на предметномъ стеклышкѣ при 30—40° С., въ защищенномъ отъ пыли мѣстѣ. Подъ микроскопомъ видна характерная картина длинныхъ, игольчатыхъ кристалловъ, а между ними желтоватые или безцвѣтные, хорошо образованные дигексаэдры или диромбоэдры (рис. 103). — b) Хлороформный растворъ даетъ при тѣхъ же условіяхъ другую картину (рис. 104). Здѣсь находятся, рядомъ съ свободными иголками, дигексаэдры, изъ которыхъ звѣздообразно выходятъ игольчатые кристаллы.

Рис. 103. Остатокъ кофеина послѣ выпариванія воднаго раствора. Увел. въ 80—120 разъ.

Рис. 104. Остатокъ кофеина послѣ выпариванія хлороформнаго раствора. Увел. въ 80—120 разъ.

На постороннія примѣси испытываютъ слѣдующимъ образомъ: Крѣпкій растворъ испытуемаго кофеина, отъ прибавленія хлорной воды или раствора іода (въ іодистомъ каліѣ), не долженъ мутнѣть, а отъ амміака не долженъ окрашиваться. Помутнѣніемъ съ хлорною водою желали вѣроятно опредѣлить присутствіе теобромина, который подъ дѣйствіемъ газообразнаго хлора превращается въ трудно растворимые, безцвѣтные кристаллы амалиновой кислоты. Но реакція не имѣетъ практическаго значенія. Помутнѣніе съ растворомъ іода, не осаждающаго кофеина, указывало бы на присутствіе постороннихъ алкалоидовъ; окрашиваніе же отъ амміака—на красящія примѣси.

Отъ сѣрной или азотной кислотъ не должно происходить ни чернаго, ни краснаго, ни бураго окрашиванія. Красное окрашиваніе отъ азотной кислоты могло бы произойти отъ морфина или бруцина. Относительно окрашиванія отъ сѣрной кислоты можно сказать слѣдующее: чистый кофеинъ растворяется въ сѣрной кислотѣ безъ окрашиванія; темное же окрашиваніе указывало бы на углеводы, напр. на сахаръ,

красное — на салицинъ. Обыкновенные, продажные сорта кофеина даютъ съ сѣрною кислотою желтоватую окраску. — Отъ раствора таннина, прибавляемаго къ водному раствору кофеина, образуется обильный осадокъ (отъ дубильнокофеиновой соли), который въ избыткѣ таннина долженъ растворяться. Послѣднимъ свойствомъ отличаются и нѣкоторые другіе алкалоиды.

Сохраненіе. Въ противоположность предписаніямъ прежнихъ фармакопей, кофеинъ сохраняется съ предосторожностью (списокъ Б.), такъ какъ убѣдились, что кофеинъ не совсѣмъ безвредное средство.

Въ виду того, что кофеинъ легко вывѣтривается, его сохраняютъ въ хорошо закупоренной банкѣ въ не очень тепломъ мѣстѣ.

Дѣйствіе и примѣненіе. Въ небольшихъ дозахъ кофеинъ дѣйствуетъ на большой мозгъ. Большія дозы вызываютъ токсическія явленія.

Его назначаютъ подкожно и внутрь при невралгіи, мигрени, при болѣзняхъ сердца, вмѣсто Digitalis въ стадіи растройства компенсаціи, гдѣ онъ дѣйствуетъ какъ мочегонное; какъ противоядіе при отравленіяхъ морфиномъ и кураре и кураре-подобными веществами.

Высшій однократный пріемъ : $1^1/_2$ грана = 0,09 g.
Высшій суточный пріемъ : 8 гранъ = 0,5 g.

Coffeïnum hydrobromicum $C_8H_{10}N_4O_2 . HBr + 2H_2O$. Безцвѣтные, прозрачные кристаллы, разлагающіеся при соприкосновеніи съ водою или спиртомъ.

Coffeïnum citricum, не смотря на постоянно повторяющіяся утвержденія о противоположномъ, представляетъ простую смѣсь кофеина и лимонной кислоты.

Coffeïnum-Natrio-benzoïcum, получается выпариваніемъ равныхъ частей кофеина и бензойнонатріевой соли.

Coffeïnum-Natrio-salicylicum приготовляется, какъ предыдущій препаратъ, но изъ равныхъ частей кофеина и салицилонатріевой соли.

Coffeinum-Natrio-cinnamylicum. Изъ равныхъ частей кофеина и коричневонатріевой соли, какъ предыдущіе.

Aethoxycoffeïnum, $C_8H_9(OC_2H_5)N_4O_2$, получается при кипяченіи бромистаго кофеина съ спиртнымъ растворомъ ѣдкаго кали. Безцвѣтные, игольчатые кристаллы; т. плавл. 139°. Былъ предложенъ противъ мигрени.

Coffeïnum trijodatum, вѣрнѣе іодистоводородный двуіодистый кофеинъ $[C_8H_{10}N_4O_2J_2 . HJ]_2 + 3H_2O$, блестящія, темносѣрыя призмы, легко растворимыя въ спиртѣ, былъ предложенъ Granville'емъ, какъ нѣжный препаратъ іода для внутренняго употребленія.

---

*145. Colla piscium.

Ichthyocolla. Рыбій клей. Hausenblase. Fischleim. Colle de poisson. Fishglye. Isinglass.

Исторія. Плиній и Діоскоридъ пишутъ уже о врачебномъ примѣненіи рыбьяго клея, но въ то время былъ извѣстенъ и находился въ употребленіи лишь плавательный пузырь самой большой изъ осетровыхъ рыбъ—бѣлуги (Acipenser Huso L.).

Происхожденіе. Подъ названіемъ рыбьяго клея вообще подразумѣваютъ высушенный плавательный пузырь различныхъ рыбъ (см. ниже). Для фармацевтическихъ цѣлей спеціально употребляется осетровый клей, доставляемый различными видами рыбъ, принадлежащими къ роду Acipenser (осетръ), Pisces, Ganoidea. Осетровыя

рыбы относятся къ типу хрящескелетныхъ, тѣло ихъ лишено чешуйчатаго покрова, который замѣняется нѣсколькими продольными рядами звѣздчатыхъ костныхъ пластинокъ.— Онѣ живутъ въ моряхъ и большихъ озерахъ Европы и Азіи, но во время метанія икры поднимаются довольно высоко по рѣкамъ. Доставляютъ намъ рыбій клей по преимуществу слѣдующіе виды: Acipenser Ruthenus L. (стерлядь, около $^1/_2$ метра длиною), встрѣчается въ Азовскомъ и Черномъ моряхъ и во впадающихъ въ послѣднія рѣкахъ, затѣмъ въ Байкальскомъ озерѣ и даже въ сѣверномъ Ледовитомъ океанѣ; A. stellatus Pallas (севрюга, до 2 метровъ длины), въ Каспійскомъ и Черномъ моряхъ; A. Huso L. (бѣлуга, самый крупный представитель осетровыхъ рыбъ, до 5 метровъ длины), въ Черномъ и Каспійскомъ моряхъ и впадающихъ въ послѣднія большихъ рѣкахъ, наконецъ A. Güldenstädtii Brandt (осетръ, до 2 метровъ длины) въ Каспійскомъ и Черномъ моряхъ и въ Байкальскомъ озерѣ съ ихъ притоками, отличается незначительно отъ европейскаго осетра A. Sturio, съ котораго, впрочемъ, рыбій клей не получается.

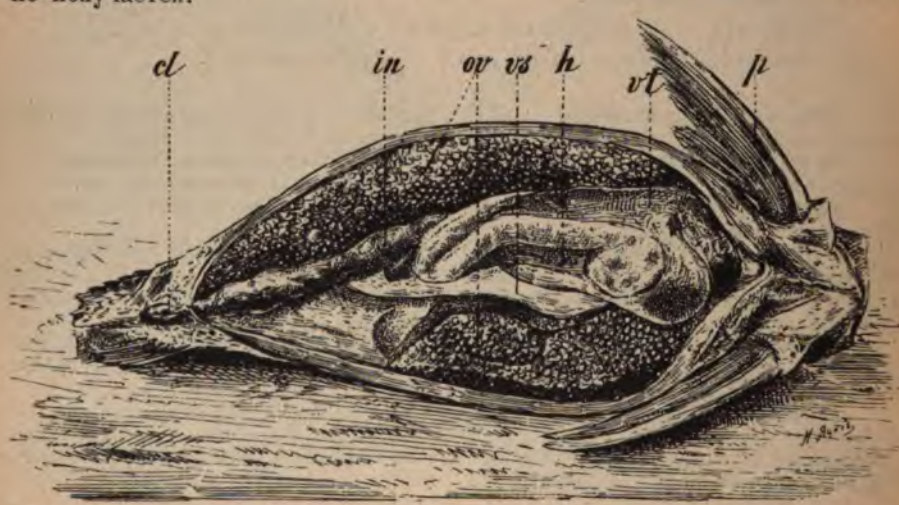


Рис. 105. Стерлядь, вскрытая для показанія расположенія ея внутренностей: (p) грудной плавникъ, (vt) желудокъ, (h) печень, (vs) плавательный пузырь, (ov) яичники (икра), (in) кишечный каналъ, (cl) клоака.

Всѣ указанныя рыбы собираются весною въ устьяхъ рѣкъ и поднимаются по рѣкамъ почти до самыхъ верховьевъ для метанія икры. Ловля рыбы производится въ обширнѣйшихъ размѣрахъ около Астрахани, въ устьяхъ Волги, и въ Каспійскомъ морѣ, на сѣверномъ и сѣверовосточномъ берегу, около устьевъ Урала; въ Черномъ и Азовскомъ морѣ для ловли рыбы служатъ устья Днѣпра, Днѣстра, Дона. Рыба сейчасъ же выпотрашивается, плавательный пузырь и яичники вынимаются; первый перерабатывается на рыбій клей, а послѣдніе поступаютъ въ торговлю какъ „икра“. Вкусное мясо находитъ хорошій сбытъ въ копченомъ или соленомъ видѣ.

Полученіе рыбьяго клея. Какъ уже сказано, продажный рыбій клей представляетъ собою очищенную и высушенную внутреннюю часть плавательнаго пузыря выше упомянутыхъ видовъ осетровыхъ рыбъ (рис. 105). [1]) Свѣжіе плавательные пузыри взрѣзываются, промы-

[1]) При любезномъ содѣйствіи профессора Н. Ю. Зографа рисунокъ снятъ съ препарата, хранящагося въ Зоологическомъ музеѣ Моск. Университета.

ваются жидкимъ известковымъ молокомъ, затѣмъ водою, растягиваются и прибиваются на доскахъ и, въ такомъ видѣ, просушиваются на солнцѣ, пока наружный, блестящій, эпителіальный слой и слизистая оболочка не отдѣлится отъ внутренняго, бѣлаго слоя, состоящаго изъ соединительной ткани. Послѣдній, очищенный отъ наружнаго слоя, затѣмъ высушивается окончательно, при чемъ ему придаютъ особую форму, въ видѣ отдѣльныхъ пластинокъ (листовой рыбій клей), или въ видѣ книжекъ (гдѣ пластинки вложены одна въ другую), затѣмъ въ видѣ колецъ, въ формѣ лиры и т. п.—Наилучшимъ считается рыбій клей, получаемый изъ Астрахани отъ A. Güldenstädtii, въ видѣ отдѣльныхъ пластинокъ.

Свойства. Оффицинальный листовой рыбій клей имѣетъ видъ бѣловатыхъ, просвѣчивающихъ, неправильныхъ, плоскихъ кусковъ различной величины, съ надорванными или расщепленными краями, со слабымъ блескомъ и радужнымъ отливомъ, безъ запаха и вкуса. Вещество рыбьяго клея плотное и жесткое. Онъ ломается и разрывается только по направленію волоконъ. Въ холодной водѣ рыбій клей равномѣрно разбухаетъ, становится бѣлымъ и непрозрачнымъ, но не растворяется; при кипяченіи же съ водою, слабымъ спиртомъ и виноградным виномъ растворяется болѣе 90% по вѣсу рыбьяго клея [1]), а по охлажденіи процѣженнаго раствора образуется прозрачный и почти безцвѣтный студень, дающій при высушиваніи такую же пластинку твердаго клея. Одна часть рыбьяго клея и 40 ч. воды образуютъ прозрачный студень. Водный растворъ имѣетъ нейтральную или слабо-щелочную реакцію (между тѣмъ какъ растворы животнаго клея и желатины отличаются слабо-кислою реакціею). — Въ уксусной кислотѣ рыбій клей разбухаетъ и растворяется въ ней по бо́льшей части, уже на холодѣ. При сожиганіи хорошаго рыбьяго клея получается около 0,5% золы темнокраснаго цвѣта.

Составныя части. Хорошій рыбій клей состоитъ, главнымъ образомъ, изъ клеевато вещества — глутина (около 70%), изъ приблизительно 3% нерастворимой въ водѣ эпителіальной массы, 16—20% воды (фармакопея допускаетъ только 12% воды) и около 0,5% золы. Prollius (1883) нашелъ въ 5 сортахъ изслѣдованнаго имъ рыбьяго клея отъ 0,2 — 1,2% золы, между тѣмъ какъ въ плохихъ сортахъ количество послѣдней иногда доходитъ до 2—4%.

Испытаніе. Рыбій клей не долженъ имѣть буроватаго цвѣта, непріятнаго запаха и соленаго вкуса. — Бѣлый цвѣтъ не всегда можетъ служить признакомъ доброкачественности клея, такъ какъ темные сорта часто отбѣливаются сѣрнистою кислотою, равно какъ и добытые зимою пузыри сохраняются въ снѣгу, обсыпанные солью, при чемъ они также становятся бѣлѣе, но не лучше.—Наконецъ, рыбій клей не долженъ содержать болѣе 12% влаги и болѣе 0,5% золы (см. выше, составныя части).

Примѣненіе. Въ фармаціи рыбій клей употребляется для приготовленія студени (Gelatina) и англійскаго пластыря (Sericum Anglicanum). Въ техникѣ онъ очень много примѣняется для освѣтленія различныхъ мутныхъ жидкостей, для пива, вина, въ Англіи особенно для портера.

---

[1]) Prollius нашелъ въ различныхъ сортахъ отъ 0,4—21,6% нерастворимаго въ водѣ остатка.

Другіе сорта рыбьяго клея. Кромѣ описаннаго, осетроваго, встрѣчаются въ торговлѣ еще другіе сорта рыбьяго клея, различнаго происхожденія и достоинства, преимущественно для техническихъ и хозяйственныхъ надобностей. Сюда относятся: 1) Сомовый клей, отъ сома, Silurus glanis L., наибольшей рѣчной рыбы Европы, весьма низкаго качества. 2) Такъ наз. индійскій рыбій клей, плавательный пузырь различныхъ видовъ Polynemus) (P. Sele, P. tetradactylus; P. plebejus и др.), затѣмъ Silurus Raito и Corvina nigra изъ Индійскаго океана и рѣки Гангесъ. Онъ значительно ниже астраханскаго, но лучше бразильскаго. Употребляется преимущественно въ Англіи для освѣтленія пива. 3) Такъ наз. китайскій рыбій клей получается отъ Sciaena lucida и Otolithus maculatus изъ Китайскаго моря и отъ Mugaena Pekinensis изъ большихъ рѣкъ Китая. Рыбій клей получается еще изъ плавниковъ акулъ. Изъ американскихъ сортовъ рыбьяго клея упомянемъ: 4) такъ наз. бразильскій (пара-) рыбій клей, отъ Silurus Parkeri и другихъ рыбъ, значительно дешевле астраханскаго; 5) такъ наз. вестиндскій рыбій клей изъ англійской Гвіаны, будто также отъ Silurus Parkeri, и изъ французской Гвіаны отъ Silurus felis. Въ возрастающемъ количествѣ доставляютъ Нью-фоундлендъ и Канада сортъ рыбьяго клея, получаемый отъ Gadus Morrhua, Merlucius communis, Phycis Americana и т. д. (Изъ Vogl. Pharmacognosie).

---

146. Collodium.

Solutio Lanae Collodii s. Colloxylini In Aethere. Коллодій. Эѳирный растворъ пироксилина. Kollodium. Collod. Collodion.

Rp. Gossypii, a quisquiliis bene mundati et carminati, partem unam 1
Acidi nitrici crudi, ponderis specifici 1,380, partes octo 8
Acidi sulfurici crudi, ponderis specifici 1,830, partes viginti 20

Азотная и сѣрная кислоты означенной крѣпости смѣшиваются между собою въ высокой банкѣ и, когда смѣсь остынетъ до 20°, въ нее посредствомъ стеклянной палки погружается чистая вата, такъ чтобы она вся была покрыта кислотами. Вата оставляется въ смѣси кислотъ въ продолженіи 24 часовъ при 15°, послѣ чего она кладется въ воронку, для стока кислоты, и затѣмъ тщательно промывается большими количествами холодной воды до тѣхъ поръ, пока болѣе не будетъ кислой реакціи на синюю лакмусовую бумагу. Затѣмъ вата выжимается, тщательно расщипывается, такъ чтобы въ ней не было комочковъ, и высушивается при 25°.

Полученная, такимъ образомъ гремучая вата, Colloxylinum s. Gossypium fulminans, должна быть бѣла, не кисла, должна со взрывомъ разлагаться отъ удара, мгновенно сгарать отъ прикосновенія пламени и растворяться въ смѣси эѳира со спиртомъ.

Изъ гремучей ваты приготовляется коллодій:

Rp. Colloxylini, partem unam..... 1
Spiritus Vini rectificatissimi 90% partes tres. 3
Aetheris partes viginti unam..... 21

Эѳиръ смѣшивается со спиртомъ, къ смѣси прибавляется гремучая вата и взбалтывается до ея растворенія. Затѣмъ жидкость отстаивается и сливается съ осадка.

Исторія. Meynard въ Бостонѣ былъ первымъ, который (въ 1848 г.) училъ растворять такъ наз. гремучую вату въ эѳирѣ, содержащемъ спиртъ, и растворомъ пользоваться для хирургическихъ цѣлей. Растворъ назвали коллодіемъ.

Приготовленіе. Приготовленіе коллодія раздѣляется на полученіе коллоксилина или гремучей ваты и на растворенiе послѣдней въ смѣси эѳира со спиртомъ.

Фармакопея предлагаетъ очень подробную пропись для приготовленія гремучей ваты, при точномъ соблюденіи которой и еще нѣкоторыхъ предосторожностей, съ достовѣрностью получается хорошій препаратъ. Прежде чѣмъ приступить къ изготовленію препарата, слѣдуетъ тщательно убѣдиться въ вѣрности уд. вѣса примѣняемыхъ кислотъ. Простая сѣрная кислота можетъ имѣть уд. вѣсъ даже въ 1,833, въ другомъ случаѣ къ ней прибавляется необходимое для достиженія послѣдней цифры количество дымящейся сѣрной кислоты. При употребленіи болѣе легкихъ кислотъ можетъ случиться, что все количество ваты—растворяется.

Смѣшиваніе предписанныхъ количествъ сѣрной и азотной кислотъ производится такъ, что сѣрную кислоту вливаютъ тонкою струею, при постоянномъ помѣшиваніи, въ азотную (но не на оборотъ!). При небольшомъ количествѣ смѣшиваніе производится въ достаточно объемистомъ химическомъ стаканѣ, для болѣе значительнаго количества пользуются глиняными банками.

Когда кислотная смѣсь остыла до 18—20° С. то въ нее помѣщаютъ предписанное количество очищенной, обезжиренной ваты, постепенно, небольшими порціями. Совѣтуемъ вату сперва расщипывать на мелкіе кусочки, послѣдніе положить на кислоту, и когда они пропитались послѣднею, погружать въ нее при помощи стекляной палочки или фарфороваго шпаделя; иначе трудно будетъ помѣстить въ кислотную смѣсь все предписанное количество ваты. Высокая стекляная банка оказывается самымъ удобнымъ сосудомъ для названной цѣли, такъ какъ въ ней очень легко можно слѣдить за ходомъ реакціи. Бѣлыя мѣста не достаточно пропитаны кислотою. Когда вся вата помѣщена въ кислоту, сосудъ покрываютъ крышкою и оставляютъ въ покоѣ на 24 часа при 15—20° С.

По истеченіи этого времени вынимаютъ вату, образующую теперь плотную массу, изъ банки при помощи двухъ стеклянныхъ палочекъ и помѣщаютъ ее въ глиняный или деревянный сосудъ, содержащій большое количество простой воды. Вата споласкивается, вода сливается и замѣняется свѣжею, которая опять сливается и т. д. Послѣ двукратнаго перемѣненія воды, вата тщательно расщипывается руками и промывается простою водою до совершеннаго исчезновенія кислой реакціи въ стекающей водѣ, наконецъ споласкивается перегнанною водою.

Затѣмъ коллоксилинъ крѣпко выжимаютъ руками, расщипываютъ, растилаютъ на рамкѣ на слоѣ пропускной бумаги и просушиваютъ въ не очень тепломъ мѣстѣ. Хотя коллоксилинъ взрываетъ только значительно выше 110°, но все таки слѣдуетъ избѣгать неосторожнаго нагрѣванія. Фармакопея предписываетъ 25° C.

Промываніе коллоксилина требуетъ нѣкоторой внимательности, которую обращаютъ преимущественно на удаленіе твердыхъ комочковъ въ массѣ. Недостаточно промытый продуктъ дѣлается мѣстами желтымъ при высушиваніи. Равнымъ образомъ прозрачный коллодій получается только съ совершенно свободнымъ отъ солей и кислотъ коллоксилиномъ.

1 ч. промытаго и просушеннаго коллоксилина помѣщаютъ въ стклянку, вмѣщающую въ себѣ около 35—40 ч. воды, промачиваютъ 3 ч. спирта и обливаютъ наконецъ 21 ч. эѳира. Смѣсь оставляютъ въ сторонѣ, иногда взбалтывая, пока гремучая вата не будетъ почти совсѣмъ растворена. Растворъ образуетъ мутноватую, сиропообразную жидкость, въ которой плаваютъ нѣкоторыя нерастворенныя волокна ваты. Для полнѣйшаго освѣтленія оставляютъ коллодій въ покоѣ и сливаютъ наконецъ прозрачную жидкость съ осадка.

Для ускоренія освѣтленія коллодія, Kranzfeld предлагаетъ взбалтывать свѣжеприготовленный коллодій съ промытымъ и прокаленнымъ пескомъ. Послѣдній осаждается вмѣстѣ съ веществами, служащими причиною мутности коллодія и послѣдній дѣлается прозрачнымъ въ нѣсколько дней.

Очень удобнымъ оказалось, пропитывать промытую и выжатую гремучую вату спиртомъ, снова выжимать и, не просушивая, растворять въ спирто-эѳирной смѣси. Такъ какъ послѣдній способъ требуетъ опредѣленія количества сухаго матеріала, то онъ оказывается пригоднымъ лишь въ фабричномъ производствѣ.

Приготовленіе гремучей ваты помощью селитры и сѣрной кислоты не имѣетъ никакихъ преимуществъ передъ способомъ фармакопеи.

Химія. При дѣйствіи крѣпкой азотной кислоты (въ смѣсяхъ азотной и сѣрной кислотъ послѣдняя играетъ лишь роль воду отнимающаго средства) на целлулозу образуется нѣсколько продуктовъ различнаго состава и различными свойствами, которые принято называть нитро-целлулозами. Послѣднее названіе по настоящему не вѣрно, такъ какъ всѣ эти продукты по своимъ реакціямъ не нитро-соединенія, а азотнокислые эѳиры целлулозы.

Смотря по концентраціи примѣняемой кислоты, по температурѣ, при которой происходитъ дѣйствіе и по продолжительности послѣдней, образуются различные эѳиры целлулозы, различающіеся между собою, между прочимъ, растворимостью или нерастворимостью въ смѣси спирта съ эѳиромъ.

При условіяхъ, предписанныхъ фармакопеею, образуются динитроцеллулоза и тринитроцеллулоза:

$$C_6H_8O_3\begin{vmatrix} O & H & & HO & NO_2 \\ & & + & & \\ O & H & & HO & NO_2 \end{vmatrix} = 2H_2O + C_6H_8O_3\begin{matrix} O\,NO_2 \\ O\,NO_2 \end{matrix}$$

целлулоза азотная кислота динитроцеллулоза.

$$C_6H_7O_2\begin{vmatrix} OH & & H & ONO_2 \\ OH & + & H & ONO_2 \\ OH & & H & ONO_2 \end{vmatrix} = 3H_2O + C_6H_7O_2(ONO_2)_3$$

тринитроцеллулоза.

Если дѣйствіе азотной кислоты на целлулозу происходитъ при болѣе высокой температурѣ, если она продолжается дольше, чѣмъ предписано или если азотная

кислота имѣетъ болѣе высокую концентрацію, то образуются болѣе нитрованныя целлулозы, уже не растворимыя въ смѣси спирта съ эѳиромъ. Подобный продуктъ мы имѣемъ въ такъ наз. хлопчатобумажномъ порохѣ = пироксилинѣ, который можно принимать какъ пятинитроцеллулозу $C_6H_5(ONO_2)_5$.

Что во всѣхъ этихъ соединеніяхъ мы имѣемъ на самомъ дѣлѣ эѳиры азотной кислоты съ целлулозою, а не нитро-соединенія, видно изъ того, что изъ нихъ опять можно выдѣлить остатки азотной кислоты при возстановленіи целлулозы, дѣйствуя на нихъ ѣдкими щелочами или хлористымъ желѣзомъ. Эти реакціи свойственны эѳирамъ азотной кислоты, но не нитросоединеніямъ.

Свойства. Коллодій представляетъ жидкость сиропообразную, прозрачную, почти безцвѣтную, летучую, нейтральной реакціи, которая въ близости открытаго огня очень легко воспламеняется. При смазываніи сухой кожи коллодіемъ образуется блестящая и плотно пристающая къ ней плёнка, которая слегка стягиваетъ покрытую ею мѣсто кожи. Хорошій коллодій даетъ при выпариваніи отъ 3,3 до 5% остатка.

Испытаніе. Доброкачественность коллодія опредѣляется его безцвѣтностью, прозрачностью и нейтральною реакціею. Намазанный на сухую кожу, онъ долженъ оставлять блестящую и плотную плёнку. Плёнка, произведенная на сухой стеклянной пластинкѣ, должна быть блестящею, но не мутною; въ послѣднемъ случаѣ коллодій содержитъ воду и не годится для фотографовъ.

Сохраненіе. Коллодій сохраняется въ хорошо закупоренныхъ простыми пробками стклянкахъ въ прохладномъ и темномъ мѣстѣ, значитъ — въ подвалѣ. Сосуды со стеклянными пробками не годятся для храненія. Также и при употребленіи простыхъ пробокъ слѣдуетъ удалять возможно часто образовавшуюся въ горлышкѣ плёнку. Гремучая вата сохраняется, помѣщенная въ сухія банки, защищенныя отъ дѣйствія солнечнаго свѣта, иначе она легко разлагается. При упаковкѣ гремучей ваты, особенно въ теплое время, слѣдуетъ избѣгать внезапнаго, сильнаго давленія ея или толчка. Затѣмъ, не слѣдуетъ оперировать съ гремучею ватою вблизи огня, такъ какъ отъ воспламененія образующейся при этомъ пыли очень легко можетъ произойти взрывъ. Мокрая вата довольно безопасна.—Бывали случаи добровольныхъ взрывовъ при сохраненіи гремучей ваты, особенно не совсѣмъ чистыхъ сортовъ.

Примѣненіе. Коллодій намазывается на кожу посредствомъ кисточки. Онъ употребляется для замазыванія ранъ, для покрытія поврежденныхъ мѣстъ кожи, легкихъ ожоговъ, ревматическихъ и геморроидальныхъ опухолей, рожистыхъ воспаленій, отморозовъ. Чтобы эти покровы сдѣлать эластичными, къ коллодію прибавляютъ около $2^0/_0$ глицерина или $^1/_2{}^0/_0$ кастороваго масла, или растворяютъ въ немъ (взбалтываніемъ) $^1/_4{}^0/_0$ парафина. См. Collodium elasticum. Гремучая вата употребляется для фильтрованія азотнокислыхъ ѣдкихъ растворовъ солей, напр. азотновисмутовой соли.

Colloïdinum. (Chem. Fabr. auf Actien, vorm. E. Schering) представляетъ гремучую вату, которой дана форма пластинокъ; она отлично служитъ для приготовленія коллодія. Collodium duplex дрогистовъ соотвѣтствуетъ относительно своей крѣпости препарату фармакопеи.

Photoxylinum Mann'a — приготовленная съ особою тщательностью тринитроцеллулоза, очень легко и безъ остатка растворяющаяся въ спирто-эѳирной смѣси.

Pyroxylinum, пироксилинъ — т. наз. хлопчатобумажный порохъ, приготовленный для производства взрывовъ. Химическій составъ его не опредѣленъ.

147. Collodium cantharidatum.

Collodium cantharidatum s. vesicans. Коллодій шпанскихъ мухъ. Нарывной коллодій. Spanischfliegen-Kollodium. Collodium cantharidal ou cantharidé ou vésicant. Collodion of spanish flies. Blistering collodion.

Rp. Cantharidum contusarum partes viginti quinque. 25
Aetheris partes quadraginta..... 40

Толченыя шпанскія мухи настаиваются на эѳирѣ, въ хорошо закупориваемой стклянкѣ, въ продолженіе 3 дней, при частомъ взбалтываніи; потомъ жидкость сливается и въ нее же выжимается остатокъ. Послѣдній еще разъ извлекается такимъ количествомъ эѳира, чтобы получилось 21 ч. эѳирной настойки шпанскихъ мухъ, Aether cantharidatus. Послѣдняя сохраняется въ хорошо закупоренной стклянкѣ, въ прохладномъ мѣстѣ и служитъ для приготовленія нарывнаго коллодія:

Rp. Colloxylini partem unam..... 1
Aetheris cantharidati partes viginti unam..... 21
Spiritus Vini rectificatissimi 90% partes tres. 3

Исторія. Нарывной коллодій былъ впервые приготовленъ въ 1848 г. аптекаремъ Илишемъ и скоро нашелъ всеобщее распространеніе. Tichborne занимался основательнымъ изученіемъ препарата и опубликовалъ нѣсколько рецептовъ для его приготовленія.

Приготовленіе. Пропись фармакопеи даетъ сама по себѣ хорошій препаратъ, но многочисленныя манипуляціи съ огнеопаснымъ эѳиромъ заставляютъ давать предпочтеніе передъ способомъ фармакопеи способу извлеченія или перколаціи шпанскихъ мухъ въ особо устроенномъ аппаратѣ, изображенномъ на рис. 106.

Такой аппаратъ состоитъ изъ перколаціонной воронки (D) и пріемника, въ видѣ стклянки (R), съ дѣленіемъ, произведеннымъ на приклеенной полосѣ бумаги. Воронка соединена съ пріемникомъ посредствомъ просверленной пробки, въ которую вставлена узкая, 1 mm. ширины, стеклянная воздушная трубочка (l). Перколаціонная воронка закрывается внизу кусочкомъ пропускной бумаги и надъ послѣдней щипкомъ ваты, которая въ свою очередь покрыта кружкомъ стараго полотна. Въ воронку помѣщаютъ 25 ч. крупнаго порошка шпанскихъ мухъ и закрываютъ ее пробкою, содержащею небольшую вороночку для наливанія эѳира. Весь аппаратъ укрѣпляется посредствомъ штатива. На шпанскія мухи наливаютъ медленно черезъ воронку (T) столько эѳира, сколько требуется для полнаго пропитыванія первыхъ, и оставляютъ на 3 дня въ покоѣ. Затѣмъ продолжаютъ обливаніе порошка эѳиромъ небольшими порціями до тѣхъ поръ, пока въ пріемникѣ не соберется количество фильтрата, занимающее мѣсто 21 ч. по вѣсу эѳира.

Эѳирная вытяжка оставляется теперь на нѣсколько дней въ хорошо закупоренной стклянкѣ для осажденія; прозрачная жидкость сливается, и мутный остатокъ профильтровывается сквозь небольшой фильтръ, при чемъ пользуются способомъ, изображеннымъ на рис. 107. Фильтръ промывается наконецъ эѳиромъ, до полученія 21 ч. фильтрата. Въ послѣднемъ растворяютъ коллоксилинъ указаннымъ способомъ.

Изъ находящагося въ воронкѣ остатка можно вытѣснить бо́льшую часть эѳира постепеннымъ наливаніемъ воды; при болѣе значительномъ количествѣ эѳиръ очи-

щается перегонкою въ водяной банѣ (см. о перегонкѣ эѳира стр. 241) и употребляется при слѣдующемъ приготовленіи нарывнаго коллодія.

Извлеченныя шпанскія мухи, содержащія еще связанный съ основаніемъ кантаридинъ, просушиваютъ поверхностно на воздухѣ, т. е. даютъ эѳиру улетучиться, и сжигаютъ ихъ въ печкѣ съ хорошею тягою или зарываютъ въ землю, гдѣ онѣ не могутъ вредить домашнимъ животнымъ, особенно птицамъ.

При работѣ надо обратить вниманіе, чтобы эѳирная вытяжка шпанскихъ мухъ не попала на кожу, особенно на слизистую оболочку. Такія мѣста сейчасъ же обмываютъ тщательно мыломъ, иначе непремѣнно появятся пузыри.

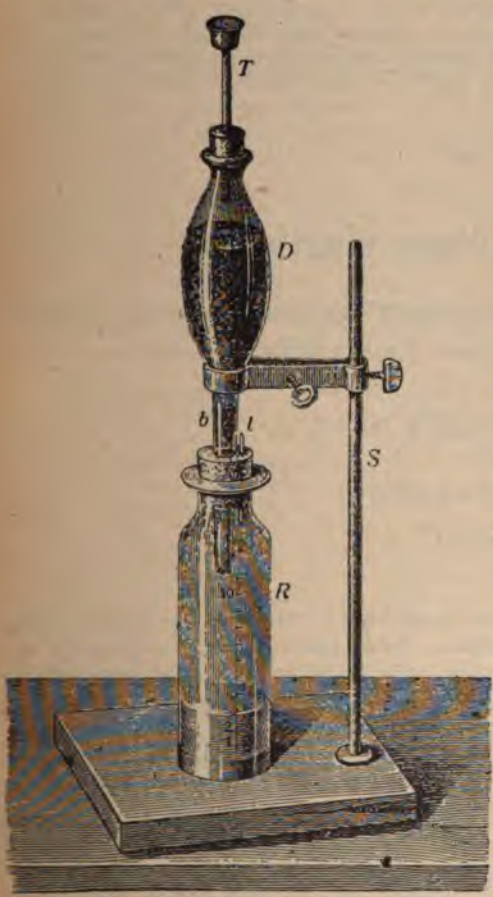


Рис. 106. Перколаторъ для извлеченія летучими жидкостями. $^1/_{10}$—$^1/_{20}$.

Рис. 107. Способъ фильтрованія летучихъ жидкостей. Стклянка A (содержащая фильтруемую жидкость) плотно покрывается воронкою T, съ маленькимъ фильтромъ (f), быстро переворачивается и ставится на другую стклянку B.

Collodium Cantharidini. По E. Dieterich'y получается превосходный нарывной коллодій слѣдующимъ образомъ: 0,1 g. кантаридина растираютъ съ 4 g. касторовагo масла и растворяютъ посредствомъ взбалтыванія въ 96 g. коллодія. Прибавленіемъ 1 g. Tinct. Cannabis Ind. или немного хлорофилла, жидкости можно придавать цвѣтъ оффициальнаго препарата. Но этотъ препаратъ можетъ быть отпущенъ, вмѣсто препарата фармакопеи, лишь въ исключительныхъ случаяхъ.

Свойства. Нарывной коллодій—жидкость почти прозрачная, летучая, сиропообразная, зеленаго цвѣта, слабо кислой реакціи, обусловли-

ваемой присутствующимъ кантаридиномъ. При смазываніи кожи образуется блестящая, плотно пристающая къ ней плёнка.

Сохраненіе. Нарывной коллодій сохраняется съ предосторожностью (списокъ Б.) въ хорошо закупоренныхъ простыми пробками стклянкахъ, перевязанныхъ лайкою, въ прохладномъ и темномъ мѣстѣ, слѣдовательно, въ подвалѣ. Если онъ не очень часто употребляется, то лучше всего, его вовсе не держать въ аптечномъ помѣщеніи.

Примѣненіе. Коллодій шпанскихъ мухъ употребляется вмѣсто различныхъ пластырей шпанскихъ мухъ, особенно на такихъ мѣстахъ, гдѣ пластырь трудно держится. Мѣсто, которое желаютъ покрыть нарывнымъ коллодіемъ, должно быть совершенно сухое. Пузырь образуется только на томъ мѣстѣ, которое было покрыто коллодіемъ.

---

148. Collodium elasticum.

Collodium flexibile s. flexile. Эластическій коллодій. Elastisches Collodium. Collodion elastique. Flexible Collodion.

Rp. Collodii partes quadraginta novem 49
Glycerini partem unam 1
Misceantur.

Приготовляется ex tempore.

Коллодій, т. е. простой растворъ коллоксилина въ смѣси спирта съ эѳиромъ, обладаетъ свойствомъ, стягиваться при высыханіи, причемъ производится нѣкоторое сокращеніе кожи; въ виду этого коллодіевая плёнка трескается въ скоромъ времени и желаемый результатъ покрытія больныхъ мѣстъ тѣла дѣлается сомнительнымъ.

Эта стягивающая способность коллодія, впрочемъ, иногда можетъ оказаться врачу даже желательною, какъ напр. при покрытіи небольшихъ ссадинъ, озябленныхъ мѣстъ, рожѣ, карбункулахъ и т. п.; но въ другихъ случаяхъ, гдѣ требуется только снабдить кожу защитительнымъ покровомъ, какъ напр. при ожогахъ, воспаленіяхъ кожи, лишайныхъ сыпяхъ и т. д. — очень неумѣстною. Въ такихъ случаяхъ употребляется Collodium elasticum, приготовляемый по нашей фармакопеѣ прибавленіемъ глицерина къ коллодію. Гибкость коллодіеваго покрова достигается также и другими средствами, какъ напр. прибавленіемъ небольшихъ количествъ кастороваго масла, оливковаго масла, свинцоваго пластыря, смолистыхъ пластырей и т. п. Германская фармакопея предписываетъ смѣшиваніе 1 ч. кастороваго масла, 5 ч. терпентина и 94 ч. коллодія.

---

*149. Coniinum hydrobromatum.

Hydrobromas Coniini. Coniinum bromatum s. hydrobromicum. Бромистоводородный конiинъ. Coniinhydrobromat. Bromwasserstoffsaures Coniin. Brômhydrate de conicine ou de cicutine. Hydrobromate of Coniine.

Исторія. Конiинъ былъ впервые замѣченъ въ 1827 г. Giesecke'мъ и полученъ въ видѣ нечистой сѣрнокислой соли; способъ приготовленія въ чистомъ видѣ принадлежитъ Geiger'y, открывшему его въ 1831 г. Изслѣдованіемъ препарата занимались преимущественно Ortigosa, Blyth, Wertheim, Kekulé и v. Planta, A. W. Hofmann, установивши вѣрную формулу $C_8H_{17}N$ и Ladenburg, получивши его впервые синтетическимъ путемъ.

Мѣстонахожденіе. Конiинъ находится во всѣхъ частяхъ болиголова или пятнистаго омега (Conium maculatum), вѣроятно въ связи съ яблочною кислотою. Въ наибольшемъ количествѣ онъ встрѣчается въ не совсѣмъ созрѣвшихъ плодахъ (отъ 0,2—1%), меньше—въ зрѣлыхъ плодахъ и еще меньше—въ листьяхъ и цвѣтахъ. Французское названіе алкалоида „Cicutine" происходитъ отъ синонима производящаго растенія Cicuta terrestris s. Cicuta maculata. Въ растеніи Cicuta virosa до сихъ поръ не былъ найденъ конiинъ. Кромѣ конiина, растеніе содержитъ еще жидкій метилконiинъ и кристаллическій конгидринъ.

Приготовленіе. 100 ч. истолченныхъ, полузрѣлыхъ, свѣжихъ сѣмянъ болиголова обливаютъ горячею водою. Послѣ разбуханія сѣмянъ, къ нимъ прибавляютъ концентрированный растворъ 4 ч. угленатріевой соли и подвергаютъ однообразную смѣсь перегонкѣ посредствомъ водяныхъ паровъ, пока перегонъ еще имѣетъ щелочную реакцію. Перегонъ содержитъ, рядомъ съ конiиномъ, еще летучее масло и амміакъ. Конiинъ плаваетъ на водѣ, въ видѣ масла, но часть его находится въ водномъ растворѣ. Перегонъ нейтрализуется соляною кислотою, съ него отдѣляется плавающее на верху летучее масло и растворъ выпаривается при не очень высокой температурѣ до консистенціи сиропа, который смѣшивается съ двойнымъ объемомъ смѣси 1 ч. эѳира съ 2 ч. 90°-спирта. Въ этой смѣси растворяется конiинъ, а хлористый аммоній выдѣляется. Спирто-эѳирный растворъ хлористо-водороднаго конiина фильтруется, жидкость отгоняется, изъ остатка выдѣляется конiинъ посредствомъ раствора ѣдкаго натра и, наконецъ, извлекается посредствомъ взбалтыванія съ эѳиромъ Оставшійся послѣ отгонки эѳира конiинъ обезвоживается взбалтываніемъ съ свѣжепрокаленнымъ поташомъ, наконецъ ректифицируется въ масляной банѣ (въ струѣ водорода) нѣсколько разъ, причемъ собирается переходящая между 165—169° часть. По J. Schorm'y даетъ при этомъ сырой конiинъ слѣдующія цифры: 10% перегона между 110—165° С., 60% чистаго конiина съ точкою кипѣнія отъ 165—169° С., 20% перегона между 169—180° и 10% густаго остатка. Перегоняющаяся выше 169° часть сыраго конiина состоитъ изъ смѣси конiина, метилконiина [$C_8H_{16}(CH_3)N$] и конгидрина [$C_{16}H_{17}NO$].

Бромистоводородный конiинъ $C_8H_{17}N.HBr$, получается, по французской фармакопеѣ, тѣмъ, что въ растворъ 10 g. конiина въ 100 g. эѳира ух. в. 0,720, погруженный въ сосудъ съ холодною водою, пропускаютъ до тѣхъ поръ просушенный бромистый водородъ, пока еще выдѣляется кристаллическій порошокъ нерастворимаго въ эѳирѣ бромистоводороднаго конiина. Собранная на фильтрѣ и промытая эѳиромъ соль очищается перекристаллизовываніемъ изъ концентрированнаго воднаго раствора.

Химія. Конiинъ можно объяснять, какъ вторичный монамінъ, т. е. содержащій имидовую группу NH. Въ такомъ случаѣ его формула является въ слѣдующемъ видѣ: $C_8H_{16}.NH$.

Ladenburg получилъ конiинъ синтетически слѣдующимъ образомъ: α-пиколинъ: $C_5H_4(CH)_3N$ превращается нагрѣваніемъ съ уксуснымъ альдегидомъ до 250° въ α-аллилпиридинъ: $C_5H_4(C_3H_5)N$, а послѣдній посредствомъ натрія въ спиртномъ растворѣ въ α-пропилпиридинъ, т. е. оптически недѣятельный конiинъ $C_5H_9(C_3H_7)NH$. Реакція выражается въ слѣдующихъ формулахъ:

1) $C_5H_4(CH_3)N + CH_3-COH = H_2O + C_5H_4(CH_2-CH=CH_2)N$
α-пиколинъ уксусный альдегидъ α-аллилпиридинъ

2) $C_5H_4(CH_2-CH=CH_2)N + 8H = C_5H_9(CH_2-CH_2-CH_3)NH$
α-пропилпиридинъ.

Послѣдній отличается отъ коніина только оптическою недѣятельностью. При кристаллизаціи его винной соли, вызванной прибавленіемъ кристалла настоящаго винокислаго коніина, оптически недѣятельный коніинъ раздѣляется на вправо — и влѣвовращающія видоизмѣненія. Первое, какъ въ химическомъ, такъ и въ физіологическомъ отношеніи совершенно идентично съ коніиномъ.

Коніинъ представляетъ сильное основаніе и осаждаетъ множество окисей металловъ. Окись серебра растворяется въ избыткѣ его также легко, какъ въ амміакѣ.

При дѣйствіи галоидовъ образуются продукты замѣщенія: при помѣщеніи 1 частицы коніина въ растворъ 1 ч. брома въ 1 ч. ѣдкаго натра (въ 5%-растворѣ) образуется монобромконіинъ $C_8H_{16}NBr$. Моноіодконіинъ $C_8H_{16}NJ$ образуется при нагрѣваніи до 150° конгидрина съ іодистымъ водородомъ и немного фосфора. При дѣйствіи спиртнаго раствора іода на спиртный растворъ коніина образуется желтое, кристаллическое вещество, періодистый коніинъ съ формулою $(C_8H_{17}NJ)_3HJ$. — Хлористоводородный газъ окрашиваетъ коніинъ сперва въ пурпуровый, затѣмъ въ индиговый цвѣтъ. При выпариваніи съ крѣпкою соляною кислотою получается кристаллическій осадокъ, окрашенный въ голубой цвѣтъ.

Крѣпкая сѣрная кислота растворяетъ коніинъ, не окрашиваясь. При нагрѣваніи съ азотною кислотою, или при перегонкѣ съ двухромокаліевою солью и сѣрною кислотою, коніинъ даетъ, рядомъ съ пиридинмонокарбоновою кислотою, нормальную масляную кислоту. — Ангидридъ азотистой кислоты поглощается въ обильномъ количествѣ сухимъ, хорошо охлажденнымъ коніиномъ; послѣдній при этомъ окрашивается въ желтый цвѣтъ, который затѣмъ переходитъ въ красный и наконецъ—въ зеленый. Если эту жидкость, содержащую соединеніе $C_8H_{17}N.N_2O_3$, взбалтываютъ въ водою, то выдѣляется нитрозоконіинъ $C_8H_{16}(NO)N$. Водородъ in statu nascendi превращаетъ послѣдній опять въ коніинъ.

Изъ реакцій коніина приводимъ слѣдующія: спеціальная реакція для коніина до сихъ поръ неизвѣстна. Чистый коніинъ отличается главнымъ образомъ жидкою консистенціею, свойственнымъ запахомъ, щелочною реакціею и тѣмъ, что насыщенный на холодѣ водный растворъ мутнѣетъ при нагрѣваніи. При добровольномъ испареніи немного коніина съ каплею соляной кислоты получается синеватый, кристаллическій остатокъ изъ солянокислаго коніина. Никотинъ, другой алкалоидъ, имѣющій жидкую консистенцію, даетъ при тѣхъ же условіяхъ съ соляною кислотою маслообразный остатокъ, принимающій кристаллическую форму только черезъ долгое время. Отъ никотина онъ еще отличается запахомъ, уд. вѣсомъ (никотинъ тяжелѣе воды), затѣмъ своимъ отношеніемъ къ хлорной платинѣ и хлорному золоту. Послѣдніе реактивы не вызываютъ болѣе мути въ $^1/_{10}$ ccm. раствора (1 : 100) коніина, между тѣмъ какъ хлорное золото производитъ еще слабое помутнѣніе въ $^1/_{10}$ ccm. раствора никотина, разбавленнаго до 1 : 10000 (черезъ нѣкоторое время), а хлорная платина — при разбавленіи 1 : 5000.—Для дальнѣйшей характеристики коніина служитъ еще его физіологическое дѣйствіе: парализованіе периферическихъ нервовъ.

Свойства бромистоводороднаго коніина. Послѣдній образуетъ прозрачныя, безцвѣтныя, ромбическія призмы со стекляннымъ блескомъ, не содержащія кристаллизаціонной воды. Онъ не имѣетъ запаха, съ весьма слабымъ вкусомъ, растворяется въ 2 ч. воды и въ 2 ч. спирта, не растворяется въ эѳирѣ и хлороформѣ.—Водный и спиртный растворы бромистоводороднаго коніина отклоняютъ плоскость поляризаціи вправо. При 100° соль плавится, а при болѣе сильномъ нагрѣваніи возгоняется, отчасти разлагаясь на бромистый водородъ и коніинъ. Препаратъ содержитъ 61,06% коніина. Его формула $C_8H_{17}N.HBr$. Частичный вѣсъ = 208.

Сохраненіе. Подъ дѣйствіемъ свѣта и воздуха бромистоводородный коніинъ постепенно принимаетъ красный цвѣтъ. Въ виду этого онъ сохраняется въ хорошо закупоренной банкѣ изъ темнаго стекла и подъ замкомъ (списокъ А.).

Примѣненіе. Бромистоводородный конiинъ—наиболѣе удобно примѣнимый изъ солей конiина. Онъ былъ предложенъ противъ гиперэстезiи, хроническаго воспаленiя дыхательныхъ органовъ, коклюша, затѣмъ противъ невралгiи, астмы, судорогъ и проч. Regnault его примѣнялъ съ успѣхомъ подкожно противъ Ischias.

Высшiй однократный пріемъ: $^1/_{12}$ грана = 0,005 g.
Высшiй суточный пріемъ: $^1/_4$ грана = 0,015 g.
Для подкожнаго впрыскиванiя: $^1/_{60}$ грана = 0,001 g.

150. Cortex Aurantii Fructus.

Pericarpium s. Cortex s. Malicorium Aurantii. Померанцевая корка. Pomeranzenschale. Ecorce d'oranges amères. Zeste d'orange. Orange peel. Bitter-orange peel.

Исторiя. Первоначальною родиною померанцеваго дерева (подразумѣваемаго, вмѣстѣ съ другими культивированными деревьями изъ семейства померанцевыхъ, подъ общимъ названiемъ Agrumi) слѣдуетъ по всей вѣроятности считать сѣверо-восточную часть Индiи (провинцiи Kharia, Sikkim, Gurwal), Кохинхину, а можетъ быть, еще южныя провинцiи Китая. Санскритское названiе дерева „Nagarunga, Naringi“ служитъ какъ будто основанiемъ всѣхъ европейскихъ наименованiй, какъ греческаго Νεραντιζιον, такъ и средневѣковаго латинскаго Arancium, Aurantium. — Оно воздѣлывалось уже довольно рано въ странахъ, окружающихъ Персидскiй заливъ, откуда его арабы распространяли по восточной Аравiи, сѣверной Африкѣ, Сицилiи и Испанiи. Въ другiя страны, прилегающiя къ Средиземному морю, оно было переселено во время крестовыхъ походовъ. Древнiе греки и римляне съ нимъ не были знакомы.

Сладкiе померанцы (апельсины) стали извѣстными на западѣ черезъ португальцевъ, только послѣ перваго объѣзда мыса Доброй Надежды (1498). Арабскiе врачи прописывали въ 10 столѣтiи горькiй сокъ померанцевъ.

Рис. 108. Citrus vulgaris Risso. 1. Цвѣтущая верхушка вѣтви; 2. продольный разрѣзъ цвѣтка; 3. продольный разрѣзъ сѣмяночки; 4. сѣмя; 5. продольный разрѣзъ сѣмени; 6. діаграмма цвѣтка (по Karsten'у).

Описанiе. Плодъ померанцеваго дерева, Citrus vulgaris Risso (Citrus Aurantium α. amara L.) сем. Aurantieae, состоитъ изъ мясистой, шаровидной ягоды (во Францiи Bigarade или Orange amère, въ Италiи Melangelo), мякоть которой въ большинствѣ случаевъ состоитъ изъ 8 тонкостѣнныхъ, легко отдѣляемыхъ одна отъ другой частей, наполненныхъ очень горькимъ сокомъ и содержащихъ каждая по 2—5 сѣмянъ. Желтовато-красная, кожистая корка плода (околоплодникъ) разрѣзывается въ продольномъ направленiи, обыкновенно послѣ удаленiя плодоножки и верхушки, на 4 заостренно-эллиптическихъ участка, сохраняющихъ при просушиванiи въ большинствѣ случаевъ свою первоначальную форму и загибающихся немного вверхъ на краяхъ, имѣющихъ

въ толщину около 5 mm. Отдѣльные, заостренно-эллиптическіе куски имѣютъ въ ширину отъ 3—4 cm., въ длину 5—6 cm. и въ толщину 4—5 mm., они снаружи красновато-желтаго цвѣта, со внутренней стороны почти бѣлые. Вкусъ горькій, ароматическій. Наружная поверхность шероховатая, внутренняя, бѣлая ткань губчатая. На поперечномъ разрѣзѣ видно уже невооруженнымъ глазомъ 2 слоя. Въ наружномъ слоѣ замѣчаются помѣщенныя въ относительно толстостѣнную паренхиму, до 1 mm. и болѣе толстыя, овальныя, радіально вытянутыя лизигенныя вмѣстилища эѳирнаго масла. Масло въ нихъ находится, однако, очень рѣдко, оно уже осмолилось и всосалось въ ткани сосѣднихъ клѣтокъ, которыя, вслѣдствіе этого, приняли желтый, даже желтовато-бурый цвѣтъ. Эти вмѣстилища расположены въ одномъ или двухъ рядахъ и почти каждому возвышенію на наружной поверхности соотвѣтствуетъ одно или два вмѣстилища эѳирнаго масла. Внутренняя, бѣлая ткань, такъ наз. Albedo, губчата и состоитъ изъ тонкостѣнныхъ, звѣздчатыхъ, различной формы паренхимныхъ клѣтокъ, оставляющихъ между собою широкія, наполненныя воздухомъ межклѣточныя пространства. Въ клѣткахъ видны большіе, моноклиномерные кристаллы щавелевокислой извести и комочки гесперидина. (См. Fructus Aurantii immaturi.). Отъ присутствія гесперидина внутреннія части корки окрашиваются щелочами въ желтый цвѣтъ. Стѣнки клѣтокъ въ этой части окрашиваются временно въ синій цвѣтъ растворомъ іода въ іодистомъ калія (Flückiger). Корка составляетъ круглымъ числомъ 23% плода, при просушиваніи она теряетъ около 72% воды.

Торговые сорта. Для фармацевтическаго употребленія служитъ исключительно такъ наз. малагская корка, соотвѣтствующая также и выше помѣщенному описанію.

Другой сортъ, курасао-корка представляетъ куски околоплодника, растущей преимущественно въ Вестъ-Индіи разновидности; корка эта тоньше оффициналнаго сорта и отличается темнымъ грязновато-зеленымъ цвѣтомъ. Къ послѣдней часто примѣшиваютъ корку незрѣлыхъ померанцевъ или другой разновидности, съ зеленою коркою, которая растетъ около Малаги и Нима въ южной Франціи. Послѣдняя допускается къ употребленію фармакопеями бельгійскою и французскою.

Итальянскія корки, поступающія въ продажу въ длинныхъ, лентообразныхъ полосахъ, уже освобожденныхъ отъ мякоти (Albedo). Онѣ, будто, обладаютъ болѣе сильнымъ ароматомъ.

Составныя части. Верхній, желтый слой померанцевой корки, такъ наз. Flavedo, содержитъ 3,9% золы. Изслѣдованіе всей корки дало Tanret'y слѣдующіе результаты: гесперинову кислоту $C_{44}H_{28}O_{14}$, кристаллизующуюся, безъ вкуса, нерастворимую въ водѣ и эѳирѣ, трудно растворимую въ холодномъ спиртѣ, немного легче — въ кипящемъ спиртѣ и хлороформѣ, даетъ съ углекислыми щелочами и съ гидратомъ кальція некристаллизующіяся соли, которыя разлагаются углекислотою, съ амміакомъ не соединяется. Аурантіамариновую кислоту $C_{20}H_{12}O_8$, въ водѣ почти нерастворимое, но очень горькое вещество, съ характеромъ смолистой кислоты, довольно легко растворимое въ эѳирѣ, очень легко — въ спиртѣ и хлороформѣ. Затѣмъ еще другую, также не кристаллизующуюся кислоту, съ горькимъ, но притомъ еще острымъ вкусомъ. Изогесперидинъ $C_{14}H_{26}O_{21}.5H_2O$, кристаллизующійся въ микроскопическихъ иголкахъ глюкозидъ, съ горьковатымъ вкусомъ, который послѣ удаленія воды, хотя и имѣетъ одинъ, общій съ гесперидиномъ составъ, но во всемъ значительно отличается отъ послѣдняго. Аурантіамаринъ, аморфный, очень горькій глюкозидъ, легко растворимый въ водѣ и въ спиртѣ, нерастворимый въ эѳирѣ и хлороформѣ, по своему составу очень близокъ къ геспери-

дину; онъ обусловливаетъ растворимость въ водѣ какъ послѣдняго, такъ и выше приведенныхъ смолистыхъ кислотъ. Гесперидинъ $C_{21}H_{26}O_{21}$ (см. Fruct. Aurant. immatur.). Eykmann нашелъ очень распространеннымъ во всѣхъ померанцевыхъ вещество, флуоресцирующее синимъ цвѣтомъ. Затѣмъ померанцевая корка содержитъ дубильное вещество и около 1,25% эѳирнаго масла.

Препарація. Фармакопея предписываетъ употребленіе, для всѣхъ препаратовъ померанцевой корки, только верхняго ея слоя, такъ наз. Flavedo, послѣ удаленія бѣлаго внутренняго слоя (Albedo): Cortex Fructus Aurantii a parenchymate interno albo mundatus s. Flavedo Aurantiorum s. Cortex Fructus Aurantii expulpatus.—Для полученія послѣдняго, померанцевая корка намачивается въ продолженіе 15—20 минутъ въ водѣ, потомъ вода сливается и сырая корка оставляется на сутки въ прохладномъ мѣстѣ. Корка значительно разбухаетъ, шероховатая наружная часть принимаетъ болѣе яркій оранжевый оттѣнокъ, а бѣлая внутренняя мякоть становится слизистою. Послѣдняя вырѣзывается ножемъ до появленія окрашенныхъ въ темный цвѣтъ вмѣстилищъ эѳирнаго масла и выбрасывается. Верхній оранжевый слой изрѣзывается еще въ сыромъ видѣ на четырехугольные кусочки, которые высушиваются въ тепломъ мѣстѣ. Такимъ образомъ получается около 40% Flavedinis Aurantii Fructus concisae.

Для **подмѣшиванія** служитъ иногда значительно болѣе свѣтлая корка апельсиновъ (Citrus Aurantium Risso), имѣющая гораздо менѣе горькій вкусъ, нежели померанцевая.

Примѣненіе. Померанцевая корка употребляется въ медицинѣ какъ stomachicum и nervinum, только въ видѣ ея препаратовъ: экстракта, сиропа, тинктуры, эликсира.

---

151. Cortex Cascarillae.

Каскарильная кора. Каскарилла. Cortex Crotonis. Cortex Eluteriae s. Eleutheriae. Cortex peruvianus spurius s. griseus. Cascarillrinde. Ecorce de chacrille. Sweet wood bark.—Quina nova. Kina aromatica. China spuria. Kina foemella.

Исторія. Каскарильная кора поступила въ торговлю, скоро послѣ введенія хинной коры (1640) какъ противолихорадочнаго средства, подъ названіями „Cortex Eleuterii“, отъ одного изъ багамскихъ острововъ (Eleuthera), и „China nova“. Stisser (1693) выяснилъ разницу между послѣдней и настоящею хинною корою. Впослѣдствіи та же кора была предложена изъ другихъ частей Америки; такъ въ 50 годахъ текущаго столѣтія возили большую часть требуемой въ Европѣ каскарильной коры изъ Парагвая. Названіе каскарилла выражаетъ уменьшительное слово испанскаго „cascara“, кора.

Происхожденіе. Каскарильную кору доставляетъ намъ Croton Eluteria Bennett, принадлежащій къ молочайнымъ (Euphorbiaceae) кустарникъ или небольшое дерево, отечествомъ котораго считаются преимущественно Багамскіе острова и о-въ Куба, но который встрѣчается также и въ Парагваѣ, Перу и южной части сѣверной Америки.

Дерево (рис. 109) достигаетъ до 6 m. вышины и снабжено небольшими, но душистыми цвѣтами, откуда его названіе Sweet wood (душистое дерево).

Торговые сорта. Въ торговлѣ различаютъ, рядомъ съ корою отъ Croton Eluteria, еще другой, названный Cascarilla nova, сортъ, въ болѣе мелкихъ кускахъ, чѣмъ первый, но по запаху и вкусу не отличающійся отъ этого. Cascarilla nova получается отъ близкихъ къ Croton Eluteria видовъ или отъ молодыхъ еще кустарниковъ послѣдняго.

Старымъ названіемъ Cascarillo de Trinidad или de Cuba, опредѣляли раньше такъ наз. Cortex Copalchi.

Каскарильная кора поступаетъ въ продажу изъ порта Нассау, главнаго города одного изъ багамскихъ острововъ (Providence). Только

Рис. 109. Croton Eluteria Bennett. (по Köhler'y).

кора, освобожденная отъ вѣтвей и очищенная отсѣиваніемъ отъ мелкихъ частей, можетъ быть допускаема къ употребленію.

Описаніе. Такъ какъ продажная кора собирается съ вѣтвей, то она имѣетъ въ толщину не болѣе 1 cm., т. е. отъ толщины гусинаго пера до двойной карандаша, длиною отъ 5 до 10 cm. Отдѣльные куски представляются или въ видѣ трубокъ или желобковъ. Снаружи кора покрыта свѣтло-сѣрымъ или желтовато-бѣлымъ пробковымъ слоемъ, который у многихъ кусковъ отдѣлился въ болѣе или менѣе значительной степени; иногда пробковаго слоя вовсе нѣтъ. Въ послѣднемъ случаѣ кора

является сѣровато-желтою или свѣтло-бурою съ продольными бороздками. Старые куски темнобуры, болѣе молодые немного зеленоваты. Если пробковый слой сильно развитъ, то онъ является раздѣленнымъ продольными и поперечными трещинами на отдѣльные, 4-угольные участки; эти трещины ясно отражаются также и на самой корѣ.

Очень часто свѣтлая пробка покрыта бѣлыми или черными точками лишая (разныхъ видовъ Graphis, Verrucaria и Sphaeria). — Внутренняя сторона коры имѣетъ свѣтло-бурый цвѣтъ; особой структуры невооруженнымъ глазомъ не замѣчается.

Кора тверда и хрупка, изломъ гладкій и ровный. Произведенный острымъ ножемъ поперечный разрѣзъ является роговидно-гладкимъ.— Запахъ пріятный, слабо ароматный; вкусъ пряно-острый.

На поперечномъ разрѣзѣ видны при слабомъ увеличеніи (рис. 110) 3 ясно выраженныхъ слоя: пробковый слой (перидерма), наружная и внутренняя коры. Послѣдняя, т. е. лубъ=группа флоэмы (камбиформа и ситовидныхъ трубокъ), состоитъ изъ болѣе или менѣе лучисто-расположенныхъ рядовъ клѣтокъ, отчасти наполненныхъ смолою.

Рис. 110. 1. Поперечный разрѣзъ Cort. Cascarillae. (k) пробковый слой; (m) средняя кора, (i) лубъ. Увел. 4 — 5 разъ. 2. Часть поперечнаго разрѣза, увеличена въ 8 разъ.

Между этими лубяными лучами помѣщены болѣе или менѣе длинные, одно-до двухъ-рядные сердцевинные лучи, состоящіе изъ очень маленькихъ, немного радіально вытянутыхъ клѣтокъ и, вслѣдствіе этого, не очень ясно выступающихъ.

Нѣкоторыя изъ этихъ клѣтокъ значительно расширяются при переходѣ въ наружную кору, принимая клинообразную форму. Послѣдствіемъ этого клинообразнаго расширенія является съ другой стороны клинообразная форма отдѣльныхъ группъ лубяныхъ лучей. Такимъ образомъ получается картина поперемѣнно вставленныхъ другъ въ друга клиновъ луба и паренхиматической основной ткани.

Такъ какъ клѣтки луба, содержащія смолу, часто располагаются рядами, то при слабомъ увеличеніи онѣ являются въ видѣ темныхъ, лучистыхъ линій.

Смолистое вещество находится, кромѣ того, еще во многихъ клѣткахъ наружной коры, иногда наполняя цѣлые ряды клѣтокъ, такъ что получаются полосы, расположенныя въ тангенціальномъ направленіи, равнымъ же образомъ въ расширенныхъ сердцевинныхъ лучахъ.

Эти полосы плотно прилегаютъ къ клинообразнымъ клѣткамъ луба и даютъ вмѣстѣ съ послѣдними ту своеобразно спутанную сѣть, которая видна на корѣ при слабомъ увеличеніи и не очень тонкихъ разрѣзахъ.

По всей корѣ сильно распространены крахмалъ и щавелевокислая известь (въ друзахъ и отдѣльныхъ кристаллахъ), рядомъ съ ними эѳирное масло, отличающееся отъ смолы болѣе свѣтлымъ цвѣтомъ.

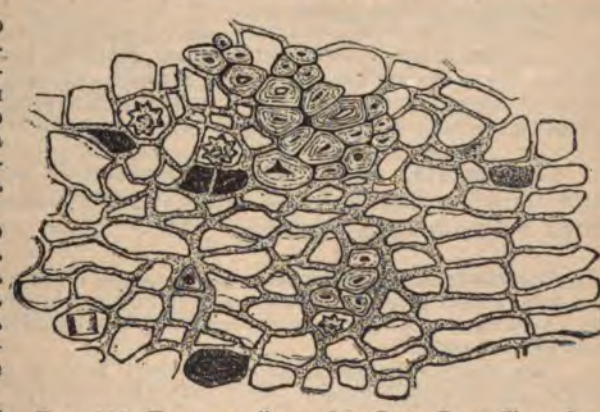


Рис. 111. Поперечный разрѣзъ Cort. Cascarillae. Окончаніе лубянаго луча съ группою лубяныхъ волоконъ. Правѣе клѣтки сердцевиннаго луча.

Въ лубѣ размѣщены отдѣльныя лубяныя волокна, соединяющіяся часто въ небольшія группы на окончаніяхъ лубяныхъ лучей, слѣдовательно къ наружной поверхности коры (рис. 111). Эти волокна имѣютъ очень ясно выраженную слоистость, которая также видна на

продольныхъ разрѣзахъ изолированныхъ лубяныхъ волоконъ. Лубяныя волокна, слѣдовательно, могутъ служить характернымъ элементомъ коры.

Пробковый слой сильно развитъ и покрытъ толстымъ слоемъ мертвыхъ клѣтокъ, отдѣленныхъ перидермою отъ живой ткани.

Химія. Каскарильная корка содержитъ безъ-азотистое горькое вещество, каскариллинъ, кристаллизующееся въ иголкахъ или табличкахъ, растворимое въ эѳирѣ и горячемъ спиртѣ, нерастворимое въ водѣ.

По изслѣдованіямъ E. и C. Myliusʼa его формула слѣдующая: $C_{12}H_{18}O_4$. Рядомъ съ каскариллиномъ въ каскарильной корѣ находятся 15% смолы, 1% эѳирнаго масла съ запахомъ, напоминающимъ камфору, крахмалъ, горькое вещество и слѣды галловой кислоты. (Въ фармакопеѣ и во многихъ учебникахъ сказано дубильное вещество, но водный настой отъ желѣзныхъ солей не чернѣетъ, а принимаетъ лишь болѣе темный цвѣтъ).

Масло состоитъ изъ терпена $C_{10}H_{16}$ и вещества, содержащаго кислородъ. Уд. вѣсъ 0,862.

Постороннія примѣси. Фармакопея приводитъ какъ подмѣсь къ каскариллѣ кору копальхи. Кромѣ послѣдней встрѣчаются еще коры другихъ видовъ рода Croton, такъ напр. кора отъ Croton lucidum L.

Кору копальхи отъ Croton Pseudochina Schlechtendahl (Croton niveus Jacq.), растущаго въ средней Америкѣ, Мехикѣ и въ сѣверной части южной Америки, въ цѣльномъ видѣ не трудно отличить отъ каскарильной коры. Она также образуетъ трубчатые или желобоватые куски, но послѣдніе значительно длиннѣе, иногда до $^1/_2$ метра, и гораздо толще, болѣе 4 mm. Въ поперечникѣ кора дважды сильнѣе каскарильной (до 2 cm.). Наружный, пробковый слой въ общемъ болѣе желтый и кора раздѣлена на участки болѣе или менѣе часто распредѣленными поперечными углубленіями. Послѣдній признакъ очень полезенъ для характеристики коры. Водный настой коры копальхи, какъ содержащій дубильное вещество, чернѣетъ отъ желѣзныхъ солей.

Въ анатомическомъ отношеніи она мало отличается отъ каскарильной коры. Только въ наружной корѣ часто встрѣчаются каменистыя клѣтки, расположенныя группами, вытянутыми въ тангенціальномъ направленіи.

Изломъ крупно-волокнистый, запахъ и вкусъ мало отличаются отъ каскарильной коры.

Кора копальхи въ послѣднее время была также замѣчена какъ подмѣсь къ Cort. Angosturae и Cort. Quebracho.

Кора отъ Croton lucidum легко распознается блѣдно-красновато-бурымъ цвѣтомъ пробки и красно-бурою внутреннею стороною, снабженною продольными бороздками. Вкусъ не горькій, но немного вяжущій. — Отваръ окрашивается желѣзными солями въ черный цвѣтъ. — Для микроскопическаго изслѣдованія коръ достаточно смачиваніе въ водѣ и обработка разрѣзовъ растворомъ хлоралгидрата.

Сохраненіе. Какъ всѣ лѣкарственныя вещества растительнаго царства, содержащія эѳирное масло, такъ и каскарильная кора сохраняется въ жестяныхъ ящикахъ.

Примѣненіе. Каскарильная кора, въ данное время рѣдко употребляемая врачами, служитъ какъ хорошее stimulans и tonicum при желудочныхъ и кишечныхъ катаррахъ, поносахъ, привычныхъ кровотеченіяхъ, при различныхъ атрофическихъ и анэмическихъ явленіяхъ.

Она образуетъ главную составную часть многихъ курительныхъ порошковъ и служила для надушенія табака, ровно какъ уже 200 лѣтъ тому назадъ.

152. Cortex Cinchonae.

China. Cortex Chinae cultae. Культурная хинная кора. Chinarinde. Ecorce de Quinquina. Cinchona bark. Peruvian bark.

Исторія. Нельзя сказать съ достовѣрностью, были-ли знакомы съ цѣлебною силою хинной коры жители южной Америки до появленія у нихъ испанцевъ. Съ одной стороны утверждаютъ, будто туземцы долгое время скрывали послѣднюю отъ испанцевъ, и что только въ 17 столѣтіи туземный кацикъ (князь) вылѣчилъ какого то іезуита отъ лихорадки, посредствомъ хинной коры; но съ другой стороны извѣстно, что и по нынѣшній день туземцы еще отказываются отъ употребленія хинной коры, которую они считаютъ ядовитою. Первыя, болѣе или менѣе опредѣленныя, извѣстія объ употребленіи хинной коры имѣются съ 1630 г., въ которомъ испанскій коррежидоръ изъ мѣстности Loxa, Don Juan Lopez de Canizares былъ вылѣченъ отъ перемежающейся лихорадки помощью хинной коры. Въ 1638 г. упомянутый коррежидоръ послалъ хинную кору супругѣ вице-короля штата Перу, Don Luis Geronimo Fernandez de Cabrera y Bobadilla, графа de Chinchon, которая равнымъ же образомъ избавилась отъ лихорадки. Въ память этого исцѣленія порошкованную кору назвали Polvo de la Condesa (порошокъ графини).

Въ честь графини Chinchon, Linné назвалъ данное растеніе „Cinchona“.

Съ этого времени знакомство съ хинною корою быстро распространяется: въ 1639 г. ею пользовались въ Alcala de Henares около Мадрида. Въ 1640 г. Juan de Vega, лейбъ-медикъ графини de Chinchon продавалъ фунтъ коры за 100 реаловъ (около 200 рублей). Съ особымъ усердіемъ занимались распространеніемъ прославленнаго медикамента іезуиты, отъ которыхъ порошокъ получилъ названіе Polvo de los Jesuitos или Pulvis patrum.

Въ 1655 г. хинная кора извѣстна въ Англіи, въ 1664 г. во Франціи. Въ 1669 г. „China Chinae“ уже встрѣчается въ аптекарскихъ таксахъ въ Лейпцигѣ и Франкфуртѣ въ Германіи. Въ 1737 г. Charles Marie de la Condamine наблюдалъ на горѣ Cajanuma около мѣстности Loxa живое хинное дерево, описаніе и изображеніе котораго было представлено въ 1738 г. парижской Академіи. Въ 1826 г. опубликовалъ Heinrich von Bergen сочиненіе: „Versuch einer Monographie der Chinarinden“, отличающееся превосходными описаніями. Въ книгѣ Weddell'я: „Histoire naturelle des Quinquinas“, изданной въ 1849 г., обращено впервые вниманіе на микроскопическое строеніе хинныхъ корокъ.

Что въ хинной корѣ находятся своеобразныя химическія вещества, наблюдалъ уже въ 1745 г. Claude Toussaint Marot de Lagaraye, замѣтившій въ хинной вытяжкѣ солеобразный осадокъ, въ которомъ Hermbstädt въ Берлинѣ въ 1785 г. узналъ кальціевое соединеніе кислоты, которую Hofmann въ 1790 г. назвалъ хинной кислотой. Въ 1810 и 1811 г. португальскому врачу Antonio Bernardino Gomez удалось получить изъ хинной коры алкалоиды, которые Pelletier и Caventou (1820) назвали хининомъ и цинхонином.

Происхожденіе. Хинная кора получается отъ различныхъ видовъ рода Cinchona, сем. Rubiaceae, подсем. Cinchoneae, отдѣлъ Eucinchoneae [1]).

Для фармацевтической цѣли предпочитается кора ствола и вѣтвей красной культурной цинхоны, Cinchona succirubra Pavon. (См. ниже).

Цинхоны—это деревья или кустарники, на подобіе нашей сирени, съ супротивными вѣтвями. Разнообразные по величинѣ и формѣ листья бываютъ кожистые или травянистые, блестящіе, супротивные, черешчатые, яйцевидные, обратно-яйцевидные, эллиптическіе, ланцетовидные, рѣдко сердцевидные, цѣльнокрайніе, иногда на краяхъ

---

[1]) Сем. Remijiae, указанное фармакопеею, даетъ такъ наз. ложныя хинныя коры (см. ниже).

согнуты назадъ, снабженные мелкою сѣтью нервовъ; въ углубленіяхъ этой сѣти, т. е. въ углахъ нервовъ по одному волоску. (Цинхоны, у которыхъ листья снабжены подобными углубленіями, обыкновенно самыя богатыя хининомъ). Отпадающіе прилистники снабжены при основаніи железками. Черешокъ достигаетъ не болѣе $^1/_3$ длины листа.—Соцвѣтія образуютъ конечныя и угловыя метелки, снабженныя въ нижней части прилистниками. Цвѣтки бѣлые, розовые, фіолетовые или пурпуровые, со слабымъ запахомъ, обоеполые, актиноморфные, гетеростило-диморфные, (рѣдко триморфные). Чашечка колокольчатая, пятизубчатая, остающаяся. Вѣнчикъ бокальчатый, часто мохнато-волосистый, съ длинною, цилиндрической или немного брюшистой трубкой и голымъ или волосистымъ зѣвомъ. Короткіе (5) лепестки, въ почкѣ сложенные, въ распустившемся цвѣткѣ образуютъ горизонтальный отгибъ; на краяхъ съ длинными волосками. Пять тычинокъ глубоко посажены въ зѣвѣ вѣнчика; въ цвѣткахъ, снабженныхъ длинными столбиками, тычинки имѣютъ короткія нити и—наоборотъ, при короткихъ столбикахъ, длинныя нити (гетеростило - диморфизмъ). Надпестичный дискъ выдается значительно, завязь волосистая, двугнѣздная, многосѣмянная. Столбикъ нитевидный, цилиндрическій. Плодъ—сухая, двураздѣльная коробочка, яйцевидная или цилиндрическая, оканчивающаяся остающеюся чашечкою, снабжена продольною бороздкою, гладкая или съ 4—6 продольными бороздками на каждомъ плодолистикѣ. Коробочка растрескивается вдоль плодоножки снизу вверхъ, вверху обѣ половинки сдерживаются остающеюся чашечкою. Многочисленныя сѣмена, лежащія въ видѣ черепицы одно на другомъ, прикрѣплены къ крылатымъ сѣмяносцамъ. Сѣмена щитовидныя, снабженныя круговымъ, яйцевиднымъ, продолговато-эллиптическимъ, перепончатымъ, неправильно бахромчатымъ крыломъ. Бѣлокъ (эндосперма) развитъ значительно, зародышъ прямой, обращенный корешкомъ внизъ.

Рис. 112. Cinchona succirubra Pavon $^1/_3$ естеств. величины. (по Baillon'y).

Отечество цинхонъ Кордильеры южной Америки, гдѣ онѣ распространены приблизительно между 10° сѣв. шир. (Cinchona cordifolia Mutis, около Caracas) и 22° южн. шир. (Cinchona australis Wedd., въ Боливіи). Между указанными двумя крайними мѣстами, поясъ цинхонъ, слѣдуя направленію горъ, описываетъ дугу, длиною около 500 миль, вогнутая сторона которой обращена къ востоку. Около экватора цинхоны поднимаются до 3400 метровъ вы-

соты и опускаются до 1200 метровъ надъ уровнемъ моря. Въ мѣстностяхъ, болѣе отдаленныхъ отъ экватора, онѣ не поднимаются выше 800 метровъ. Хинныя деревья, встрѣчающіяся ниже указанныхъ высотъ, не даютъ хорошихъ сортовъ (Cascarillos finos), а даютъ низкія сорта (Cascarillos bobos) коры. Въ приведенныхъ мѣстностяхъ климатъ чрезвычайно непостояненъ, но преимущественно сырой; хотя деревья и въ состояніи разъ или другой перенести охлажденіе до точки замерзанія, но средняя температура не должна опускаться ниже 12°. Описанная мѣстность въ южно-американскихъ Кордильерахъ, родина цинхонъ, вообще очень своеобразна, она и носитъ названіе „Ceja de la montana“ (брови горъ).

Сборъ хинной коры производится туземцами: Cascarilleros (или Cascadores) praticos (cascara = кора) Сначала соскабливаютъ негодный пробковый слой и сдираютъ кору иногда полосами. Затѣмъ и срубаютъ дерево, освобождаютъ стволъ и вѣтви отъ коры и просушиваютъ послѣднюю надъ небольшимъ огнемъ или на солнцѣ. Быстрое просушиваніе необходимо для того, чтобы кора не плѣснѣвѣла, съ другой стороны, нагрѣваніе не должно быть слишкомъ сильнымъ, такъ какъ подъ этимъ уменьшается количество алкалоида. Отправка коры къ мѣстамъ вывоза очень затруднительна, такъ какъ требуется путешествіе съ восточныхъ долинъ Кордильеровъ черезъ весь материкъ, или достиженіе западныхъ портовъ затруднительными переходами черезъ горный хребетъ. Болѣе главными портами вывоза считаются: Para, для привезеннаго по Амазонской рѣкѣ товара; Guayaquill и Esmeraldas для запасовъ изъ Ecuador, Truxillo, Callâo; Arequipa для перуанской; Molendo, Islay, Iquique, Arica, Cobija, Antozagasta для боливіанской; Baranquilla для колумбійской коръ; затѣмъ менѣе значительными: Ciudat Bolivar, Puerto Cabello, Cartagena и Buenaventura.

Культура цинхонъ и статистика. Хотя уже іезуиты поняли, что общепринятый, нераціональный пріемъ добыванія хинной коры долженъ имѣть послѣдствіемъ окончательное исчезновеніе цинхонъ, и хотя они и слѣдили за тѣмъ, чтобы на мѣсто каждаго срубленнаго дерева было посажено 5 новыхъ, то, не смотря на все, цинхоны въ своей родинѣ стали очень рѣдкими и въ Боливіи, напр., даже будто теперь вовсе не встрѣчаются въ дикомъ состояніи.

Въ виду этого уже давно начали думать о культурѣ цинхонъ. Первые опыты, произведенные въ этомъ направленіи іезуитами въ Алжирѣ въ 1849 г., не удались, вслѣдствіе неблагопріятныхъ климатическихъ условій. Наученные этимъ, голландцы сдѣлали попытки устройства плантацій на Явѣ, находящейся на томъ же градусѣ широты, на которомъ лежитъ Перу; для этого былъ отправленъ въ Америку, по иниціативѣ министра колоній Pahud'a, нѣмецкій ботаникъ Hasskarl за подходящимъ матеріаломъ. Послѣдній привезъ въ 1854 г. молодыя растенія въ Батавію; въ то же время были произведены опыты съ привезенными имъ сѣменами. Затѣмъ голландское правительство отправило въ 1852 г. въ Яву молодыя растенія, выращенныя садовниками Thibaut и Keteleer въ Парижѣ и въ 1854 г. — полученныя черезъ Karsten'a изъ Колумбіи сѣмена Cinchona lancifolia. Первые опыты не вполнѣ оправдали возложенныхъ на нихъ ожиданій, по истеченіи 6 лѣтъ имѣлось 1 милліонъ деревьевъ съ содержаніемъ въ корѣ только 0,4% хинина. Но вслѣдствіе продолжительнаго, тщательнаго ухода, особенно подъ руководствомъ van Gorkom и Moens'a, и подъ безпрерывнымъ химическимъ контролемъ de Vrij'a были, наконецъ, достигнуты блестящіе результаты. Первая партія яванской коры прибыла въ Амстердамъ въ 1870 г. Въ 1879/80 г. количество состояло изъ 35,044 kg., 1884/85 — 610,785 kg., 1888/89 — 2,226,103 kg.

Почти одновременно съ голландцами попытались и англичане въ 1852 г. перевести цинхоны въ Остъ-Индію (Sikkim на Гималаѣ и Nilagiris въ южной части передней Индіи. Но только въ 1859 г. удалось Markham'y обезпечить успѣхъ за культурою хиннаго дерева. Центральнымъ мѣстомъ хинныхъ плантацій въ Индіи считается Ootacamund. Главныя культуры сосредоточены въ данное время въ Sikkim (Darjeeling, Mungpoo, Sitting, Rungbee), въ Nilagiris (Coorg) въ Madras, въ Hokgalle на Цейлонѣ; менѣе значительныя—около устьевъ Irawaddy въ англійской Бирмѣ. Въ 1867 г. первыя партіи индійской коры были привезены въ Лондонъ. Вывозъ изъ Цейлона состоялъ въ 1882/83 г.

въ 3,462,744 kg., въ 1883/84—5,246,473 kg., въ 1885/86—7,632,456 kg., въ 1888/89—5,394,231 kg.

Въ послѣднее время также и въ южной Америкѣ, родинѣ цинхонъ, энергично принялись за культуру послѣднихъ и устроили обширныя плантаціи, особенно у Mapiri, въ боливіанской провинціи Larecaya и въ Yungas. Въ 1889 г. было вывезено изъ средней Америки, Колумбіи, Эквадора и Боливіи вмѣстѣ 1,091,150 kg.

Нѣкоторое значеніе имѣютъ затѣмъ культуры на островѣ Ямайкѣ. Въ первоначальныхъ стадіяхъ развитія находятся въ данное время плантаціи въ португальской Африкѣ, Мехикѣ, на островахъ Фиджи и въ Австраліи.

Въ Индіи и на Явѣ различаютъ два метода культуры: Mossing и Coppicing. Первый методъ, Mossing, употребляемый особенно въ Индіи, состоитъ въ томъ, что снимаютъ съ дерева 4 cm. шириія, вертикальныя полосы коры, и весь стволъ, вмѣстѣ съ пораненными мѣстами, завертываютъ въ мохъ или въ глину или въ траву алангъ-алангъ. Обнаженное мѣсто скоро покрывается новою корою и содержаніе алкалоида въ новой корѣ даже превышаетъ количество алкалоида въ первоначальной. При второмъ медодѣ, Coppicing, стволъ, достигшій 8-лѣтній возрастъ, срубается у самаго основанія и съ него снимается кора. Изъ основанія ствола развиваются побѣги, которые черезъ 8 лѣтъ снова даютъ кору. При послѣднемъ методѣ иногда добываются и корни (Uprooting), кора которыхъ наиболѣе богата алкалоидами.

По изчисленіямъ Flückiger'a, количество ежегодно расходуемой сухой хинной коры составляетъ болѣе 6 милліоновъ килограммовъ, изъ которыхъ бо́льшая часть идетъ на полученіе хинина.

Рис. 113. Серрона изъ южной Америки.

Упаковка и условія торговли. Для упаковки хинныхъ корокъ въ южной Америкѣ пользуются бычачьими шкурами (серроны рис. 113), рѣже употребляются ящики. Индійскія и яванскія коры упаковываются вертикально въ ящики. Фабричныя коры, назначенныя для хинныхъ фабрикъ, укладываются въ тюки.

Хотя при оцѣнкѣ хинныхъ корокъ всегда играло главную роль болѣе или менѣе значительное содержаніе въ нихъ алкалоидовъ, но только въ послѣднее время, съ тѣхъ поръ, какъ въ продажу поступаютъ преимущественно культурныя коры, точно провѣренныя химически, количество алкалоидовъ сдѣлалось исключительнымъ мѣриломъ достоинства товара и словомъ „Unit“ опредѣляютъ единицу цѣны за каждый 1% хинина въ 1 фунтѣ коры.

Съ тѣхъ поръ, какъ культурная кора можетъ быть получена въ любомъ количествѣ, и хинину появились опасные соперники въ различныхъ, приготовленныхъ искусственно, медикаментахъ, какъ въ антипиринѣ, антифебринѣ, фенацетинѣ и т. д., цѣны въ хинную кору и приготовленные изъ нея препараты понизились на столько, что культура хинныхъ деревьевъ и фабрикація хинина лишились прежней выгоды.

Классификація. Настоящія хинныя коры, снятыя съ дерева, измѣняютъ цвѣтъ столь своеобразнымъ образомъ, характернымъ для отдѣльныхъ сортовъ, что уже давно начали различать бѣлыя, желтыя, красныя, бурыя коры. Теперь различаютъ три большія группы: желтыя, бурыя и красныя хинныя коры. Подобное раздѣленіе основывается на чисто внѣшнихъ признакахъ, несмотря на то, что цвѣтъ коры мѣняется въ зависимости отъ возраста растенія. Но другіе способы классификаціи оказались еще менѣе удачными: научное раздѣленіе по производящимъ растеніямъ невозможно, такъ какъ относительно многихъ южно-американскихъ коръ послѣднее неизвѣстно (Berg и Vogl); раздѣленіе по анатомическому строенію (Flückiger) не можетъ давать удовлетворительныхъ результатовъ потому, что отдѣльные сорта связаны между собою переходными формами, хотя и хинныя коры вообще, рѣзко отличаются отъ корокъ другихъ, близкимъ къ нимъ растеній. Къ этому прибавляется еще то, что какъ цвѣтъ коры, такъ и строеніе ея мѣняются съ возрастомъ растенія.

Всѣ приведенные здѣсь недостатки имѣютъ отношеніе только къ корѣ, собранной съ дикорастущихъ южно-американскихъ цинхонъ; для коръ, полученныхъ съ

точно опредѣленныхъ и провѣренныхъ культурныхъ растеній, характеристика дается относительно легко. Между тѣмъ голландское правительство напр., не различаетъ никакихъ сортовъ, а прибавляетъ къ каждой болѣе значительной партіи результатъ химическаго анализа и названіе производящаго растенія. Къ этому способу присоединилась и фармакопея, которая, хотя и предпочитаетъ одну культурную цинхону, но главное значеніе придаетъ содержанію въ корѣ алкалоидовъ, такъ что и другая кора, чѣмъ полученная отъ Cinchona succirubra, не можетъ считаться неоффициальною, если она только содержитъ не менѣе 3,5% хинныхъ алкалоидовъ. Въ оптовой торговлѣ отличаютъ аптечную кору, состоящую изъ отборныхъ кусковъ, отъ фабричной, назначенной для хинныхъ фабрикъ.

Между тѣмъ какъ раньше подробное знакомство съ различными сортами хинныхъ коръ для научно-образованнаго аптекаря не только было желательнымъ, но даже необходимымъ, это знакомство теперь имѣетъ лишь историческое значеніе. Тѣмъ не менѣе оно не можетъ быть совершенно лишнимъ и теперь, такъ какъ другіе сорта, исключенные фармакопеею изъ непосредственнаго примѣненія въ аптекѣ, имѣютъ наибольшее значеніе для фабричнаго приготовленія алкалоидовъ.

Прежде чѣмъ приступить къ описанію отдѣльныхъ сортовъ, является необходимымъ обратить вниманіе на **анатомическое строеніе** и остальныя **свойства** хинныхъ корокъ.

Хинныя коры встрѣчаются или въ плоскихъ кускахъ (толстая кора ствола) или въ видѣ трубокъ (кора вѣтвей или молодыхъ стволовъ). Затѣмъ различаютъ покрытыя и голыя коры; послѣднія лишены толстаго пробковаго слоя. Подъ лупою видны: 1) Пробковый слой, тонокъ въ корѣ вѣтвей, толще въ покрытой корѣ ствола или, въ послѣднемъ случаѣ—многослоистый. 2) Колленхима и средняя кора, чисто бураго цвѣта и часто содержащая множество мелкихъ, свѣтлыхъ точекъ. У голыхъ коръ отсутствуетъ пробковый слой, а часто даже средній слой. На поперечныхъ разрѣзахъ, произведенныхъ острымъ ножемъ, у нѣкоторыхъ сортовъ видна въ колленхимѣ блестящая бурая линія, такъ наз. „смоляное кольцо“. 3) Внутренняя кора или лубъ. Послѣдній является иногда испещреннымъ неправильно распредѣленными черными точками, иногда лучистымъ, а иногда и неясно концентрическимъ. Изломъ получается на наружныхъ слояхъ довольно гладкій, на внутреннихъ волокнистый.

При болѣе подробномъ микроскопическомъ изслѣдованіи обнаруживается слѣдующее:

Пробковыя клѣтки тонкостѣнны, и сильно сдавлены. Если онѣ наполнены воздухомъ и ихъ стѣнки безцвѣтны, то поверхность коры является бѣлою и блестящею, если же послѣднія окрашены и клѣтки наполнены бурымъ, смолистымъ веществомъ, то и цвѣтъ коры мѣняется соотвѣтственно послѣднему. Между тѣмъ, какъ почти всѣ сорта корокъ вѣтвей покрыты пробкою и послѣдняя сохранилась даже у нѣкоторыхъ сортовъ корокъ ствола (напр. у Cinchona succirubra), другіе сорта (напр. у Cinchona Calisaya) являются покрытымъ слоемъ ткани, засохшей уже при жизни растенія. Въ такихъ случаяхъ перидерма средней коры тянется волно-образными полосами. Послѣ удаленія слоевъ засохшей ткани, въ этихъ мѣстахъ видны овальныя углубленія (въ южной Америкѣ называемыя Conchas), какъ-бы полученныя вдавливаніемъ пальцемъ. Они особенно характерны для корокъ ствола Cinchonae Calisayae.

Подъ пробковымъ слоемъ находится первичная паренхима коры, средняя кора. Разумѣется, что послѣдняя отсутствуетъ у старой

коры, покрытой пробкою. Она состоитъ изъ тонкостѣнныхъ, по большей части тангенціально вытянутыхъ клѣтокъ паренхимы, а иногда—нѣкоторыхъ слоевъ колленхимы. Въ паренхимѣ часто встрѣчаются отдѣльныя не очень утолщенныя, всегда ясно слоистыя, крупно порозныя каменистыя клѣтки. Послѣднія пусты или содержатъ кристаллическую муку щавелевокислаго кальція или бурокрасную зернистую массу, которая, однако, не есть смола. Эти каменистыя клѣтки являются тѣми свѣтлыми точками, которыя видны при помощи лупы. Ближе къ внутренней корѣ почти у всѣхъ цинхонъ, особенно въ молодости, встрѣчаются отдѣльно, или соединенныя группами клѣтки-мѣшки, которыя иногда въ 2—3 раза больше окружающихъ ихъ паренхимныхъ клѣтокъ (у Cinchona succirubra онѣ достигаютъ до 0,5 mm. въ поперечникѣ). Въ свѣжемъ состояніи эти клѣтки-мѣшки содержатъ млечный сокъ, въ продажномъ товарѣ отсутствующій; если же онѣ снабжены содержимымъ, то послѣднее часто имѣетъ реакцію дубильнаго вещества. Въ коркахъ съ толстымъ пробковымъ слоемъ эти клѣтки-мѣшки такъ же, какъ и средняя кора, отсутствуютъ, или онѣ, по крайней мѣрѣ, не совсѣмъ ясны и ускользаютъ отъ наблюденія. У Cinchona succirubra онѣ долго сохраняются. Клѣтки-мѣшки образуютъ выше упомянутое „смоляное кольцо“.

Главную часть коры составляетъ внутренняя кора или лубъ. Въ послѣднемъ видны слѣдующія ткани: сердцевинные лучи (прямое продолженіе сердцевинныхъ лучей древесины) проходятъ сквозь лубъ радіальными рядами, расширяются ближе къ периферіи и исчезаютъ въ средней корѣ. Клѣтки сердцевинныхъ лучей образуютъ 1—4 ряда и отличаются отъ окружающихъ ихъ клѣтокъ флоэмы болѣе значительными размѣрами. Флоэма, раздѣленная сердцевинными лучами на радіальныя полосы, оканчивающіяся клинообразно, состоитъ изъ ситовидныхъ трубокъ, камбиформа, лубяной паренхимы и разсѣянныхъ между ними лубяныхъ клѣтокъ (стэрэидъ). Ситовидныя трубки трудно замѣтны даже въ молодой коркѣ, ихъ конечныя плоскости занимаютъ наклоненное положеніе и снабжены простыми перегородками, часто съ явственнымъ утолщеніемъ (callus). Клѣтки камбиформа и паренхимы меньше клѣтокъ сердцевинныхъ лучей, но одинаковой величины съ клѣтками ситовидныхъ трубокъ. Лубяныя клѣтки (стэрэиды) имѣютъ въ длину до 3 mm., они веретенообразны, на поперечномъ разрѣзѣ ясно слоисты, внутренняя полость ихъ сокращена до узкаго канала или щели, съ косвенно-расположенными порами, на поперечномъ разрѣзѣ вытянуты въ радіальномъ направленіи. Окончанія долотообразно заострены или притуплены. Ширина этихъ клѣтокъ колеблется между 0,030—0,250 mm. Въ молодости преобладаетъ во внутренней корѣ мягкій лубъ, но съ возрастомъ увеличивается число стэрэидъ такъ что корка, смотря по возрасту, можетъ представлять различныя картины. Лубяныя клѣтки представляютъ наиболѣе важный элементъ хинныхъ корокъ. При помощи ихъ мы въ состояніи, отличать хинную кору отъ всѣхъ остальныхъ корокъ, даже отъ стоящихъ къ ней наиболѣе близко. На нихъ основаны также, главнымъ образомъ, отличительные признаки отдѣльныхъ торговыхъ сортовъ. Ихъ длина, ширина и, главнымъ образомъ, распредѣленіе во внутренней корѣ, мѣняется у отдѣльныхъ сортовъ въ значительной степени. Такъ, напр., Wigand различаетъ 3 типа картинъ, получаемыхъ подъ лупою: типъ A. (C. Calisaya)—лубяныя клѣтки равномѣрно распредѣлены по всему пространству луба, за исключеніемъ узкаго,

расположеннаго къ периферіи, слоя, рѣже—отдѣльными короткими рядами группъ. Типъ B. (C. scrobiculata), лубяныя клѣтки расположены ясными радіальными рядами. Типъ C. (C. pubescens), лубяныя клѣтки расположены не радіальными, а скорѣе периферическими рядами, снаружи довольно широкій слой, совершенно свободный отъ лубяныхъ клѣтокъ. — Но всѣ приведенные здѣсь типы соединены между собою переходными формами.

На количествѣ, длинѣ и распредѣленіи лубяныхъ клѣтокъ основывается различный видъ излома у хинныхъ корокъ. Всѣ онѣ имѣютъ волокнистый изломъ. Типы A. и B. по всей поверхности, типъ C. только во внутренней части, въ наружныхъ слояхъ изломъ гладкій. Изломъ коротко-и мелкозанозистый у A., относительно длинно-тонко-и мягковолокнистый у B. и грубоволокнистый у C.

Изготовленіе микроскопическихъ препаратовъ хинныхъ корокъ довольно затруднительно, такъ какъ онѣ при разрѣзѣ крошатся. Легче всего достигаются удовлетворительные результаты мацераціею корки въ продолженіе сутокъ въ водѣ или сильно разбавленномъ глицеринѣ и употребленіемъ очень острой бритвы. Въ особенно трудныхъ случаяхъ покрываютъ мѣсто разрѣза густымъ растворомъ камеди, къ которому прибавлено немного глицерина, даютъ послѣднему всасываться, но не высохнуть, и тогда дѣлаютъ разрѣзы. Разумѣется, что кусокъ корки затѣмъ промывается на предметномъ стеклышкѣ водою. Для полученія ясныхъ картинъ, разрѣзы нагрѣваются на предметномъ стеклышкѣ съ амміачнымъ спиртомъ (Liq. Ammon. Dzondii), которымъ удаляются отложенныя въ ткани бурыя красящія вещества и затѣмъ послѣднимъ распрямляются съежившіяся клѣтки.

Торговые сорта.

A. Желтыя хинныя коры.

Cortices Chinae flavi seu aurantiaci.

Бо́льшею частію коры стволовъ, рѣже—крупныхъ вѣтвей. Красновато-желтаго или свѣтло-коричневаго цвѣта, съ крупноволокнистымъ или занозистымъ изломомъ. Вкусъ болѣе горькій, чѣмъ вяжущій. Содержатъ преимущественно хининъ.

1) China Calisaya, China regia, королевская хина отъ Cinchona Calisaya Weddell, въ южной части Перу и въ Боливіи, и отъ культивированныхъ на Явѣ и въ Индіи видоизмѣненій и помѣсей: C. Calisaya Ledgeriana Howard, C. Josephiana Weddell, C. Hasskarliana, C. anglica и др. Она является въ продажѣ въ двухъ сортахъ:

a) Свернутая или покрытая королевская хина, Cortex Chinae regius convolutus, China Calisaya c. epidermide, tecta. Коры вѣтвей въ трубкахъ съ завернутыми во внутрь краями, 10—20 cm. длиною, 1 — 2,5 cm. шириною и 1 — 6 mm. толщиною. Снаружи темносѣровато-бурыя или бѣловатыя, съ продольными бороздами и многочисленными поперечными трещинами. Внутренняя поверхность желтовато-бурая, изломъ внутри волокнистый, снаружи гладкій. Анатомическое строеніе по типу A. (Wigand'a). Въ средней корѣ полное отсутствіе или лишь очень немного склерэидъ, въ молодыхъ корахъ двойной рядъ сосковыхъ клѣтокъ-мѣшковъ. Кристаллическія образованія въ клѣткахъ отсутствуютъ. Болѣе объемистые сердцевинные лучи имѣютъ по 3—4

клѣтки въ ширину. Лубяныя клѣтки утолщаются снаружи вовнутрь. Теперь съ этого сорта ничего не поступаетъ въ торговлю съ дикорастущихъ деревьевъ, даже вывезенная изъ Боливіи королевская хина получается съ культивированныхъ цинхонъ.

Сюда принадлежитъ и королевская хина съ яванскихъ и индійскихъ хинныхъ плантацій. Кромѣ вышеприведенныхъ растеній она доставляется еще видомъ C. carabayensis Weddell. Одно- или многократно свернутыя трубки съ сѣровато-бѣлою перидермою съ глубокими трещинами. Внутренняя поверхность коричневая, нѣжно полосатая лубяными волокнами. Поперечный изломъ внутри волокнистый, снаружи болѣе равномѣрный. Съ приведенныхъ выше азіатскихъ плантацій получается покрытая королевская хина также и со стволовъ и корней.— Преимущественное значеніе имѣетъ для хинныхъ фабрикъ.

b) Плоская, голая королевская хина, Cort. Chinae Calisaya seu regius planus, China regia sine epidermide. Образуетъ толстые, плоскіе, немного желобоватые куски, обыкновенно совершенно лишенные слоя мертвой пробки. Длина до 50 cm., ширина около 20 cm., толщина 5—15 mm. Цвѣтъ яркій, желтовато-красно-бурый. Получается со старыхъ стволовъ. Наружная поверхность является неравною, вслѣдствіе вышеупомянутыхъ овальныхъ углубленій послѣ удаленія пробки (conchas). Эти Conchas считались раньше, и не безъ основанія, признакомъ хорошаго товара. Товаръ состоитъ почти цѣликомъ изъ внутренней коры. Типъ A. по Wigand'y. Толстыя, короткія, желтыя и хрупкія лубяныя клѣтки стоятъ преимущественно одиночно, рѣже небольшими группами или еще рѣже онѣ расположены радіально-лучисто. Внутреннія части болѣе богаты лубяными волокнами. Королевская хина обратила на себя вниманіе только въ 20 годахъ текущаго столѣтія, но сдѣлалась потомъ наиболѣе цѣнимою. Въ послѣднее время она вытѣснена культивированными корами.

Меньшаго достоинства, отчасти даже исключительно съ историческимъ значеніемъ, слѣдующіе сорта: China Calisaya morada отъ Cinchona boliviana Wedd., употребляется для примѣшиванія къ первой Calisaya; China Calisaya fibrosa отъ Cinchona scrobiculata Humb. et Bonpl., показываетъ лучше всѣхъ типъ B. (Wigand'a); China Cusco отъ Cinchona pubescens var. Pelletieriana Wedd. Типъ C. China flava dura, какъ производящія растенія приводятъ: Cinchona cordifolia Mutis, C. lutea Pav., C. pubescens Wedd., C. lancifolia Mut.; China Pitaya отъ Cinchona condaminea var. Pitayensis Wedd.; China Maracaibo отъ Cinchona tucajensis Karst.; China Portocabello отъ Cinchona lancifolia Mutis и т. д. Два послѣднихъ сорта пріобрѣли въ 1886 г. на короткое время нѣкоторое значеніе.

B. Бурыя или сѣрыя хинныя коры.

Cortices Chinae fusci seu grisei.

Исключительно коры молодыхъ вѣтвей и, вслѣдствіе этого, въ видѣ просто или дважды завернутыхъ трубокъ; поверхность сѣровато бурая съ продольными и поперечными трещинами. Средняя и внутренняя коры преимущественно буры. На поперечномъ разрѣзѣ часто видно смоляное кольцо. Изломъ гладкій. Вкусъ болѣе вяжущій, чѣмъ горькій.

1) China Guanaco или Huanaco. Cortex Chinae fuscus старой фармакопеи. Смѣсь различныхъ сортовъ коръ отъ C. micrantha R. и P., C. subcordata Pav., C. suberosa Pav., C. nitida R. и P., C. umbellifera P., C. purpurea R. и P. и др. Съ продольными бороздами преимущественно плоскими и короткими, нѣкоторыми поперечными трещинами или совсѣмъ безъ послѣднихъ. Внутренняя сторона свѣтло-коричневая. Смоляное кольцо темное. На внутренней корѣ часто видны мелкія, бѣлыя пятнышки, состоящія изъ наполненныхъ щавелевокислою известью клѣтокъ сердцевинныхъ лучей.

2) China Loxa или Loja. Коронная хина. Также смѣсь различныхъ коръ отъ C. Uritusinga P., C. Condaminea Humb., C. macrocalyx P., C. conglomerata P., C. Chahuarguera P., C. glandulifera R. и P., C. heterophylla P., C. officinalis Hook и др.

Снаружи сѣроватыя или сѣровато-бурыя съ бѣлыми пятнами, широкими и длинными продольными бороздами и нѣжными поперечными трещинами. Внутренняя сторона коричневая, смоляное кольцо темное.

Меньшимъ значеніемъ пользуются: China Guajaquil, China Pseudo-Loxa отъ C. nitida R. и P., C. stuppea P., C. scrobiculata R. и P.; China Huamalies отъ C. micrantha R. и P., C. glandulifera R. и P., C. Palton P. и C. lanceolata R. и P.; China Jaën отъ C. viridiflora P., C. pubescens Wedd. и др.

Всѣ названныя коры родомъ изъ южной Америки; то, что доставляется съ азіатскихъ культуръ, особенно отъ C. officinalis, поступаетъ въ хинныя фабрики.

C. Красныя хинныя коры.

Cortices Chinae rubri.

Коры стволовъ и вѣтвей, почти исключительно отъ Cinchona succirubra Pavon (C. Howardiana Kuntze, C. oblongifolia Mutis, C. magnifolia и C. colorata R. и P.), характеризованы преимущественно красно-бурымъ цвѣтомъ средней и внутренней коръ, слой послѣдней при этомъ широкій и волокнистый или занозистый. Пробковый слой сбрасывается позже, чѣмъ у другихъ сортовъ хинной коры, соковыя клѣтки-мѣшки долго сохраняются. Такъ какъ C. succirubra довольно легко переноситъ климатическія невзгоды, и, вслѣдствіе этого, легко акклиматизируется, то на Цейлонѣ и въ Индіи занимаются, рядомъ съ приведенными выше сортами, преимущественно культурою послѣдняго вида. Она предпочитается и нашею фармакопеею другимъ сортамъ и поэтому должна считаться въ данное время оффициальною. Въ торговлю она поступаетъ съ индійскихъ и цейлонскихъ плантацій.

Фармакопея описываетъ ее слѣдующими словами: красная, культурная хинная кора представляетъ собою цѣльныя, т. е. покрытыя наружнымъ пробковымъ слоемъ (periderma), часто сплошь обросшія лишайниками, простыя или двойныя, свернутыя внутрь трубки, снятыя съ молодыхъ стволовъ и толстыхъ вѣтвей. Длина кусковъ весьма различна: отъ 14 cm. до $^1/_2$ метра и болѣе, смотря по возрасту и мѣсту, откуда были сняты. Поперечникъ отъ 12 mm. до 4—5 cm. Толщина самой коры отъ 1—4 mm. Наружная поверхность коры (когда она не покрыта лишайниками) представляется въ тѣхъ мѣстахъ, гдѣ сохранилась легко отслаивающаяся и обнаруживающая красную подлежащую

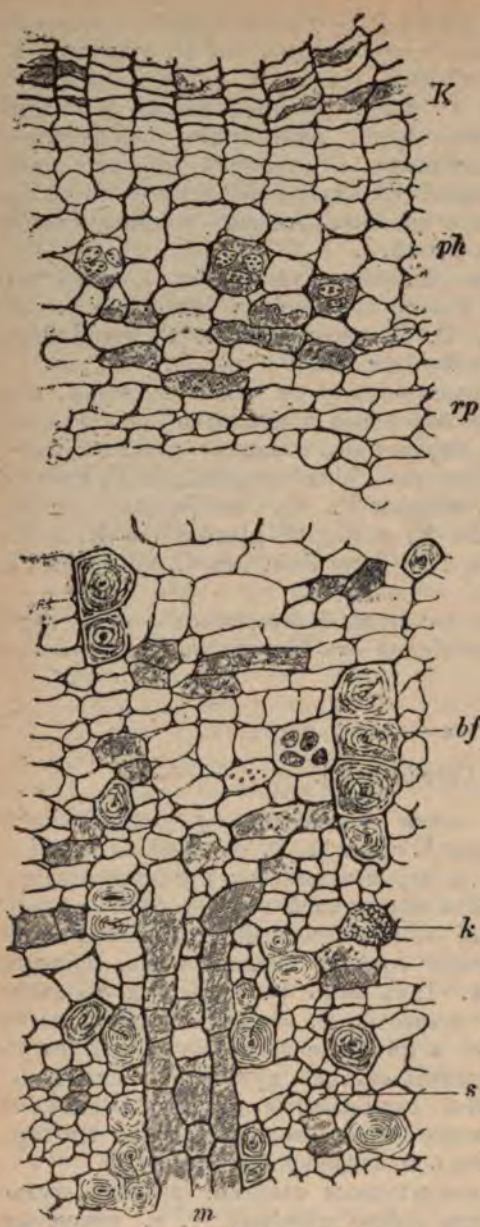


Рис. 114. Поперечный разрѣзъ коры Cinchona succirubra P a v. К. Пробка, изъ которой образовалась феллодерма (ph). (rp) Первичная паренхима коры, представляетъ вмѣстѣ съ (ph) среднюю кору. Во внутренней корѣ: группы лубяныхъ волоконъ (bf); ситовидныхъ трубокъ (s), клѣтки, наполненныя мелко-зернистыми кристаллами (k); сердцевинный лучъ (m) (по Moeller'y).

Рис. 115. Лубяныя клѣтки Cinchonae succirubrae P a v.

поверхность пробковая ткань (periderma), серебристо-бѣловатою или свѣтло-сѣрою, продольно и поперечно морщинистою, растрескавшеюся чаще поперекъ, чѣмъ вдоль. Внутренняя поверхность коры гладкая, продольно-волокнистая, красно-буроватая; въ корахъ болѣе молодаго возраста—съ явственнымъ желтоватымъ оттѣнкомъ. Изломъ наружной, занимающей около половины всего поперечника, части коры — гладкій, у части внутренней—занозистый, вслѣдствіе сильнаго выстоянія лубяныхъ клѣточекъ. Вкусъ хины, при жеваніи, горькій. Отваръ мутный.—Подъ лупою различаютъ 1) наружную и среднюю коры, 2) смоляное кольцо, раздѣляющееся иногда уже подъ лупой на от-

дѣльныя и соединенныя небольшими группами млечныя ходы (клѣтки-мѣшки).

Въ лубѣ, иногда уже въ средней корѣ, видны многочисленныя, бѣлыя, мелкія точечки. Указывая на выше приведенное (стр. 615) общее описаніе коры, относительно ея анатомическаго строенія, прибавляемъ здѣсь еще, что млечныя ходы долго остаются видными, что лубяныя волокна расположены ясными радіальными рядами (типъ B. Wigand'a) и что клѣтки, наполненныя мелкими кристалликами, часто встрѣчаются въ средней корѣ и въ лубѣ.

Наиболѣе характернымъ элементомъ хинныхъ корокъ являются, какъ уже выше было сказано, лубяныя клѣтки (Stereidae, рис. 115) и, такъ какъ онѣ часто встрѣчаются въ цѣльномъ, первобытномъ видѣ даже въ мельчайшемъ порошкѣ, то онѣ могутъ служить съ успѣхомъ для обнаруживанія присутствія хинной коры въ порошкованной смѣси. Ими даже могутъ пользоваться для распознаванія отдѣльныхъ сортовъ хинной коры въ порошкѣ. Фармакопея описываетъ микроскопическое распознаваніе хинной коры слѣдующимъ образомъ:

Малѣйшее количество порошка хинной коры, разсматриваемое подъ микроскопомъ въ каплѣ крѣпкаго раствора хлоралгидрата (3 ч. послѣдняго на 1 ч. воды), обнаруживаетъ присутствіе характерныхъ гигантскихъ, веретенообразно-утолщенныхъ по срединѣ и заостряющихся у концовъ лубяныхъ клѣтокъ (Stereidae) или обломковъ ихъ. Клѣтки цѣльныя такъ велики, что не рѣдко каждая изъ нихъ занимаетъ все поле зрѣнія микроскопа. Цвѣтъ клѣтокъ красноватый, но онѣ постепенно обезцвѣчиваются хлоралгидратомъ. Концентрически слоистая, пронизанная пористыми каналами стѣнка ихъ настолько утолщена, что полость самой клѣтки имѣетъ видъ лишь очень узкой срединной щели.

Кромѣ этихъ характерныхъ лубяныхъ клѣтокъ встрѣчаются еще обрывки ткани тонкостѣнной паренхимы коры и клѣтокъ сердцевинныхъ лучей.—Послѣдовательное прибавленіе къ препарату спиртнаго раствора флороглюцина (Phloroglucinum) и крѣпкой соляной кислоты окрашиваетъ лубяныя клѣтки или обломки ихъ (смотря по степени измельченія порошка) въ яркій красно-фіолетовый цвѣтъ, тогда какъ остальныя ткани, т. е. клѣтки тонкостѣнной паренхимы и сердцевинныхъ лучей, остаются красно-буроватыми или красно-желтоватыми. (См. также стр. 615).

Ложныя хинныя коры и China cuprea.

Высокая цѣна и произведенный полудикими каскадорами неумѣлый сборъ хинныхъ корокъ въ южной Америкѣ были причиною, что всегда встрѣчались въ торговлѣ коры, на первый взглядъ довольно похожія на настоящія. Подобныя коры, получаемыя большею частію съ различныхъ видовъ близкихъ къ цинхонѣ растеній (Ladenbergia, Buena, Exostemma, Nauclea, Cascarilla, Remijia), отличаются отъ настоящей хинной коры своею малоцѣнностью или совершенною безцѣнностью и называются „ложными хинными корами“. Въ анатомическомъ отношеніи послѣднія отличаются отъ настоящей хинной коры тѣмъ, что въ нихъ отсутствуютъ выше описанныя лубяныя клѣтки, мѣсто которыхъ занимаютъ клѣтки-палочки (Macrosclereidae Tschirch'a) или длинныя лубяныя волокна, а въ химическомъ отношеніи — отсутствіемъ хинина и цинхонина. Не было бы ни малѣйшаго повода упомянуть въ данномъ мѣстѣ о ложныхъ корахъ, такъ какъ въ распоряженіи

аптекаря имѣется совершенно надежный матеріалъ изъ азіатскихъ плантацій, если въ послѣднее время не появились бы (теперь опять изчезнувшіе вслѣдствіе истребленія производящаго растенія) въ продажѣ 2 сорта, вызвавшіе всеобщій интересъ: въ одной такой корѣ, получаемой отъ Remijia pedunculata Triana, названной Flückiger'омъ China cuprea, нашли 5% алкалоидовъ, изъ которыхъ 2% хинина, другіе алкалоиды, кофе-дубильную кислоту и глюкозидъ, отличающійся отъ хиновина. China cuprea появилась въ 1880—1883 г. въ продажѣ въ большомъ количествѣ, но скоро потеряло значеніе, такъ какъ культурныя коры предлагаются относительно дешево при высокихъ качествахъ. Въ другой, получаемой отъ Remijia Purdieana Wedd., корѣ Arnaud нашелъ цинхонаминъ и нѣкоторые другіе алкалоиды.

Химическія составныя части. Настоящія хинныя коры содержатъ 9—11% воды, $^3/_4$—3% минеральныхъ веществъ, между которыми преобладаютъ углекислыя соли кальція и калія (у China flava fibrosa $^4/_5$ всего количества золы), затѣмъ, въ менѣе значительномъ количествѣ, углемагніевую соль, амміачныя соли, до 1% щавелевокальціевой соли (въ China rubra 0,33%), крахмалъ, воскъ (цинхоцеротинъ), другія жиро- и воскоподобныя вещества (цинхолъ, купреолъ, квебрахолъ), очень мало смолы, хинной кислоты $C_7H_{12}O_6$, по 6—8%, въ связи съ известью и органическими основаніями, обусловливающую кислую реакцію настоевъ. Хинная кислота встрѣчается, кромѣ хинной коры, еще во многихъ растеніяхъ (Vaccinium, Ilex, Coffea, Quercus, Arctostaphylos и т. д.). Она образуетъ кристаллическія таблички моноклиноэдрической системы. Растворяется въ $2^1/_2$ ч. холодной воды, труднѣе — въ горячей. Въ слабомъ спиртѣ легче растворяется, чѣмъ въ крѣпкомъ, въ эөирѣ почти не растворяется.

Хиннодубильная кислота. $C_{14}H_8O_9 + 2H_2O$ (Reichardt) (China rubra 3,18%, China Calisaya 2,1—3,3%, Huanaco 0,51%). Растворяется въ водѣ, спиртѣ и эөирѣ. Образуетъ свѣтло-желтую, гигроскопическую массу. Даетъ съ солями окиси желѣза зеленые осадки, поглощаетъ въ водномъ растворѣ кислородъ изъ воздуха и выдѣляетъ хинную красноту, которая, впрочемъ, также образуется рядомъ съ сахаромъ при кипяченіи съ разведенною сѣрною кислотою. (Хиноводубильная кислота $C_{21}H_{18}O_8$ находится въ ложной хинной корѣ, въ такъ наз. China nova s. surinamensis).

Хиновая кислота $C_{21}H_{38}O_4$. Найденная de Vrij'емъ въ яванскихъ корахъ, встрѣчается кромѣ того въ торментильномъ корнѣ. Образуетъ бѣлый, рыхлый, кристаллическій порошокъ, состоящій изъ 6-угольныхъ табличекъ ромбической системы. Не растворяется въ водѣ и хлороформѣ, трудно растворяется въ спиртѣ и эөирѣ.

Хиновинъ $C_{30}H_{38}O$. Образуетъ аморфную, смолообразную массу, нейтральной реакціи, дѣлающуюся электрическою при треніи. Трудно получается въ безводномъ состояніи. Трудно растворимый въ водѣ, легче — въ спиртѣ. При насыщеніи его спиртнаго раствора хлористоводороднымъ газомъ хиновинъ распадается на хиновую кислоту и хиновиновый сахаръ или маннитанъ.

Хинная краснота $C_{28}H_{22}O_{14}$. Принадлежащая къ флобофенамъ, образуется изъ хинодубильной кислоты (см. выше). Аморфное, бурокрасное вещество, безъ запаха и безъ вкуса, почти нерастворимое въ водѣ, легче — въ подкисленной водѣ, легко растворимое въ спиртѣ, эөирѣ, водныхъ щелочахъ, амміакѣ и крѣпкой уксусной кислотѣ. (Хиновая краснота $C_{12}H_{12}O_5$, находится въ аналогичномъ отношеніи къ хиноводубильной кислотѣ).

Лигноинъ, принадлежащій къ гуминовымъ веществамъ, былъ найденъ въ старой Huanaco-корѣ, онъ, можетъ быть, идентиченъ съ хиновою краснотою.

Терапевтическое дѣйствіе хинной коры зависитъ почти исключительно отъ содержанія въ ней **алкалоидовъ**, находящихся въ корѣ въ видѣ дубильнокислыхъ соединеній. До сихъ поръ извѣстно большое число послѣднихъ. Наиболѣе важные: хининъ, цинхонинъ, хинидинъ, цинхонидинъ. Менѣе важны, въ меньшемъ количествѣ и пока еще не найдены во всѣхъ корахъ: гомоцинхонидинъ $C_{19}H_{22}N_2O$ (по Skraup и Claus'у нечистый цинхонидинъ), хинаминъ $C_{19}H_{24}N_2O_2$, въ южно-американскихъ и азіатскихъ культурныхъ корахъ и въ Cuprea, цинхамидинъ $C_{20}H_{26}N_2O$ (можетъ быть, идентиченъ съ гидроцинхонидиномъ), арицинъ $C_{23}H_{26}N_2O_4$, кусконинъ $C_{23}H_{26}N_2O_4 + 2H_2O$, сопровождаетъ арицинъ въ корѣ — Cusco, кусконидинъ (туда относятся и кускаминъ и кускамидинъ), паитинъ, парицинъ $C_{16}H_{18}N_2O$ (также въ C. succirubra), затѣмъ сомнительные яванинъ, хинихинъ, цинхонихинъ, гомоцинхонихинъ, цинхотинъ. Очень возможно, что многіе изъ приведенныхъ здѣсь алкалоидовъ образуются только при обработкѣ коры, какъ продукты превращенія.—Фармацевтическое значеніе имѣютъ лишь 4 первыхъ алкалоида. См. также Chinin. sulfuricum.

Хинидинъ $C_{20}H_{24}N_2O_2$ наблюдали впервые въ 1833 г. Henry и Delondre; van Heijningen его назвалъ бетахининомъ, Pasteur хинидиномъ, Hesse—конхининомъ. Кромѣ того, онъ имѣетъ еще названія хинотинъ, цинхотинъ, питаинъ. (Хинидинъ Winkler'a, Leer'a и Hesse'a получилъ болѣе употребительное теперь названіе цинхонидинъ). Изомерный хинину и отличающійся такимъ же горькимъ вкусомъ хинидинъ находится почти во всѣхъ настоящихъ хинныхъ корахъ. Отъ цинхонина и цинхонидина онъ отличается реакціею таллейохина (см. Chin. sulfur.), которую онъ имѣетъ общую съ хининомъ; отъ хинина и другихъ хинныхъ алкалоидовъ — тѣмъ, что растворъ его нейтральныхъ солей даетъ съ іодистымъ каліемъ бѣлый, порошкообразный осадокъ. Хинидинъ растворяется въ 2000 ч. воды при средней температурѣ, въ 750 ч. кипящей водѣ, въ 20 ч. 90%-спирта и въ 25 ч. эѳира. Его водный сѣрнокислый растворъ флуоресцируетъ голубымъ цвѣтомъ. Нейтральный сѣрнокислый хинидинъ растворяется въ 100 ч. воды. Хинидинъ отклоняетъ плоскость поляризаціи вправо.

Цинхонинъ $C_{19}H_{22}N_2O$ находится во всѣхъ настоящихъ хинныхъ корахъ, особенно въ бурыхъ, но онъ отличается менѣе горькимъ вкусомъ и дѣйствуетъ на половину слабѣе хинина, какъ противолихорадочное. Онъ имѣетъ щелочную реакцію, кристаллизуется изъ спиртнаго раствора въ безцвѣтныхъ, 4-гранныхъ столбикахъ и иголкахъ, не растворяется въ холодной водѣ, слабомъ растворѣ ѣдкаго амміака, растворахъ щелочей и въ эѳирѣ, растворяется въ 2500 ч. горячей воды, трудно растворяется въ слабомъ спиртѣ, въ 20 ч. горячаго, безводнаго спирта, въ 30—40 ч. хлороформа. Спиртный растворъ вращаетъ плоскость поляризаціи вправо. Образуетъ съ кислотами нейтральныя и кислыя соли, въ водѣ легче растворимыя, чѣмъ соотвѣтствующія соли хинина. Водный сѣрнокислый растворъ не флуоресцируетъ (продажный товаръ обыкновенно флуоресцируетъ). Подобнымъ образомъ, какъ хиницинъ, образуется цинхоницинъ. Цинхонинъ не даетъ, какъ уже сказано, реакціи таллейохина.

Цинхонидинъ, изомерный цинхонину, находится въ большинствѣ хинныхъ корокъ вмѣстѣ съ выше приведенными алкалоидами. Онъ идентиченъ съ α-хинидиномъ Winkler'a, Leer'a и Hesse'a. Pasteur его назвалъ цинхонидиномъ. Онъ кристаллизуется изъ спиртнаго раствора въ безводныхъ, безцвѣтныхъ, блестящихъ призмахъ, отличается менѣе горькимъ вкусомъ, чѣмъ хининъ, растворяется въ 2600 ч. холодной, въ половинномъ количествѣ кипящей воды, 12 ч. 90%-спирта, 150 ч. эѳира, очень трудно — въ ѣдкомъ амміакѣ. Его растворы вращаютъ плоскость поляризованнаго свѣта влѣво и не даютъ реакціи таллейохина. Сѣрнокислый растворъ не флуоресцируетъ, но у продажнаго товара замѣчается незначительная флуоресценція. Нейтральная сѣрнокислая соль растворяется въ 100 ч. воды при средней температурѣ. Цинхоницинъ образуется изъ цинхонидина, равно какъ изъ цинхонина. Сѣрнокислый цинхонидинъ помѣщается въ прейскурантахъ подъ названіемъ Chinidinum sulfuricum II.

Kerner составилъ отличительные признаки 4-хъ главныхъ алкалоидовъ въ слѣдующей таблицѣ:

Растворы въ кислородныхъ кислотахъ флуоресцируютъ голубымъ свѣтомъ. Растворы солей даютъ съ хлорной водою и амміакомъ зеленое окрашиваніе. Свободныя основанія образуютъ кристаллическіе, легко выпѣтривающіеся гидраты.

Вращаютъ плоскость поляризаціи влѣво, образуютъ трудно растворимыя въ водѣ виннокислыя соли.

Хининъ $C_{20}H_{24}N_2O_2$. Легко растворимый въ эѳирѣ. Большинство его солей труднѣе растворяются въ водѣ, чѣмъ соотвѣтствующія соли остальныхъ алкалоидовъ хины. Образуетъ трудно растворимый въ спиртѣ характерный герапатитъ (стр. 545).

Цинхонидинъ $C_{19}H_{22}N_2O$. Трудно растворимый въ эѳирѣ. Солянокислая соль образуетъ плотные, большіе, прозрачные кристаллы. Сѣрнокислая соль кристаллизуется въ различныхъ видахъ съ различнымъ содержаніемъ кристаллизаціонной воды.

Хинидинъ (конхининъ) $C_{20}H_{24}N_2O_2$. Трудно растворимый въ эѳирѣ. Образуетъ трудно растворимую въ водѣ и спиртѣ іодистую соль.

Цинхонинъ $C_{19}H_{22}N_2O$. Труднѣе всѣхъ растворяется въ эѳирѣ. Изъ разбавленныхъ водныхъ растворовъ не выдѣляется іодистымъ каліемъ. Іодистая соль въ спиртѣ легко растворяется.

Вращаютъ плоскость поляризаціи вправо; виннокислыя соли растворяются въ водѣ относительно легко.

Кислые растворы не флуоресцируютъ и не даютъ съ хлорной водою и амміакомъ зеленаго окрашиванія. Свободныя основанія образуютъ безводные кристаллы.

Содержаніе алкалоидовъ въ различныхъ сортахъ коры колеблется въ чрезвычайно широкихъ предѣлахъ, но въ общемъ можно сказать, что коры вѣтвей ихъ содержатъ въ наименьшемъ количествѣ, коры корней въ наибольшемъ и коры стволовъ занимаютъ между ними середину. Полученныя при способѣ „Mossing“ возобновленныя коры богаче алкалоидомъ, чѣмъ первобытная кора (1,25% хинина противъ 2,46% до 3,87%).

Denis и Marcinelle (1884) нашли въ яванскихъ корахъ:

		хинина	алкалоидовъ.
Въ корахъ корней	Succirubra	1,0 проц.	9,3 проц.
„ „ „	Hasskarliana	1,5 „	6,0 „
„ „ „	Officinalis	3,9 „	9,2 „
„ „ „	Ledgeriana	4,9 „	7,7 „
„ возобновленныхъ корахъ	Succirubra	2,3 „	7,8 „
„ „ „	Officinalis	3,9 „	6,0 „
„ „ „	Ledgeriana	6,9 „	8,7 „
„ корахъ побѣговъ	Ledgeriana	2,7 „	4,4 „
„ корахъ ствола и вѣтвей	Succirubra	1,2 „	8,3 „
„ „ „ „	Hasskarliana	0,9 „	3,3 „
„ „ „ „	Officinalis	2,7 „	5,0 „
„ „ „ „	Ledgeriana	5,2 „	6,8 „

Какъ видно, кора Succirubra далеко не самая богатая алкалоидами и значительно уступаетъ корѣ Ledgeriana, содержащей до 13,2% хинина. Содержаніе хинина въ корѣ одного и того же рода зависитъ отъ: 1) почвы и удобренія, 2) отѣненія, 3) высоты надъ уровнемъ моря, 4) климата, 5) количества дождей и теченія воздуха, 6) возраста дерева, 7) отдѣльныхъ частей послѣдняго, 8) размѣра образовавшейся помѣси, 9) размѣра возобновленія коры, 10) способа сушки. Къ этому еще прибавляется, что содержаніе алкалоида страдаетъ вслѣдствіе сырости, плѣсени и при продолжительномъ лежаніи коры. Поэтому ничего не можетъ быть удивительнаго, если въ корахъ одного и того-же транспорта оказывается значительная разница въ содержаніи алкалоидовъ и что только нормальный анализъ, какъ уже выше было сказано, въ состояніи опредѣлить настоящее достоинство коры.—Алкалоиды находятся по всей вѣроятности въ паренхимныхъ клѣткахъ.

Испытаніе. Испытаніе бываетъ двоякое: фармакогностическое и химическое. Первое имѣетъ цѣлью опредѣлить, имѣется ли въ рукахъ хинная кора вообще, при чемъ макроскопическіе признаки, помѣщенные въ фармакопею, относятся исключительно къ приведенной спеціально Cinchona succirubra. Но, по словамъ фармакопеи, послѣдняя только предпочитается другимъ сортамъ и кора, соотвѣтствующая въ остальномъ требованіямъ фармакопеи, не должна быть безусловно исключена изъ употребленія. Подробности макро- и микроскопическаго изслѣдованія смотри выше, при описаніи хинныхъ коръ (стр. 621).

Слѣдующая затѣмъ, проба Grahe имѣетъ цѣлью опредѣлить, что имѣющаяся въ рукахъ кора отличается хорошими свойствами.

Она основана на томъ, что всѣ хинныя коры, содержащія хининъ, цинхонидинъ или ихъ изомеры, при нагрѣваніи въ пробиркѣ выдѣляютъ карминнокрасные пары. Между тѣмъ коры, не содержащія хинина, цинхонидина или ихъ изомеровъ, даютъ только бурые пары и наконецъ бурый дёготь.—Въ сухую пробирку кладутъ 0,1—0,3 g. возможно мелкихъ кусочковъ коры, такъ чтобы они собрались на днѣ пробирки. Держа пробирку въ горизонтальномъ положеніи, нагрѣваютъ донышко, гдѣ находятся кусочки коры, посредствомъ спиртоваго пламени. Въ выдѣляющихся водяныхъ парахъ сгущается карминно-красный дёготь, пристающій къ стѣнкамъ трубочки въ видѣ капель. Желтый налетъ дёгтя непосредственно надъ корою не долженъ показываться вовсе или долженъ имѣть самый незначительный объемъ. Сами кусочки коры

покрываются темнобурокраснымъ налетомъ. Многія низкопробныя хинныя коры даютъ, впрочемъ, подобный результатъ.

Культурная красная хинная кора должна содержать по крайней мѣрѣ 3,5% хинныхъ алкалоидовъ, изъ которыхъ важны хининъ, хинидинъ, цинхонинъ и цинхонидинъ.

Для опредѣленія общаго количества алкалоидовъ было предложено большое число способовъ, основанныхъ на томъ, что кора 1) извлекается минеральными кислотами, вытяжки смѣшиваются сильными основаніями и обрабатываются соотвѣтствующими растворителями, какъ: эѳиромъ, хлороформомъ и т. д. (кислотные способы напр. Hager'a 1869, 1877, Schacht'a 1871, de Vrij'a 1880) или 2) что кора обрабатывается сперва известью, гидратомъ щелочей для удаленія дубильной кислоты, хинной кислоты, хиновой кислоты, красящихъ веществъ и для выдѣленія алкалоидовъ и наконецъ подвергается дѣйствію выше указанныхъ растворителей (известковые способы, напр.: v. d. Burg'a 1866, Schneider'a 1870, Schacht'a 1871, de Vrij'a 1871, Flückiger'a 1881) или, наконецъ, 3) что примѣняютъ амміачные растворители, эѳиръ, спиртъ и т. д., извлекающіе алкалоиды, изъ каковыхъ растворовъ, послѣ удаленія растворителя, алкалоиды снова превращаются въ растворы посредствомъ кислотъ и осаждаются изъ послѣднихъ щелочами (амміачные способы, напр. Prollius'a 1881, de Vrij'a 1872).

Въ фармакопею помѣщенъ известковый способъ: берутъ 10 g. порошка хины, 12 g. свѣжеприготовленнаго гидрата окиси кальція и 180 g. 90%-спирта, кипятятъ во взвѣшанной колбѣ и въ водяной банѣ (при обратномъ холодильникѣ) около часа. По охлажденіи прибавляютъ столько спирта, чтобы содержимое въ колбѣ вѣсило 190 g., сильно взбалтываютъ, отстаиваютъ и процѣживаютъ 91 g. жидкости. Эту послѣднюю смѣшиваютъ съ 20 g. подкисленной (сѣрною кислотою) воды и выпариваютъ до 20 g. остатка, послѣ чего процѣживаютъ и остатокъ на фильтрѣ и въ чашкѣ промываютъ водою. Наконецъ, къ жидкости прибавляютъ 1 g. жженой магнезіи, смѣсь высушиваютъ въ водяной банѣ, остатокъ извлекаютъ хлороформомъ, послѣдній выпариваютъ, алкалоиды высушиваютъ при 100° и взвѣшиваютъ. Вѣсъ остатка (за вычетомъ вѣса чашечки) помноженный на 20, показываетъ содержаніе алкалоидовъ въ 100 g. хины.

Такъ какъ можетъ случиться, что для провѣрочнаго испытанія требуется другой способъ опредѣленія алкалоидовъ, то сообщаемъ здѣсь еще методъ, предписанный германскою фармакопеею: 20 g. мелкаго порошка хинной коры взбалтываютъ крѣпко и въ продолжительное время съ 10 ccm. раствора ѣдкаго амміака, 20 ccm. спирта, 170 ccm. эѳира, и сливаютъ черезъ сутки 100 ccm. прозрачной жидкости. Послѣ прибавленія 3 ccm. нормальной соляной кислоты и 27 ccm. воды удаляютъ эѳиръ и спиртъ посредствомъ перегонки и прибавляютъ еще столько нормальной соляной кислоты, сколько требуется, чтобы раствору придавать кислую реакцію. Затѣмъ фильтруютъ и примѣшиваютъ на холодѣ 3,5 ccm. или столько нормальнаго раствора ѣдкаго кали, пока кусокъ пропускной бумаги, пропитанный растворомъ фенолфталеина, не покраснѣетъ при обмачиваніи жидкостью. Собранный на фильтрѣ осадокъ осторожно промывается небольшими количествами воды, пока стекающія капли болѣе не будутъ окрашивать въ красный цвѣтъ растворъ фенолфталеина. Послѣ стеченія воды алкалоиды осторожно выжи-

маются между пропускною бумагою, просушиваются сперва надъ сѣрною кислотою и, наконецъ, тщательно въ водяной банѣ. Вѣсъ остатка (за вычетомъ вѣса фильтра) показываетъ содержаніе алкалоидовъ въ 20 g. хинной коры.

Для количественнаго опредѣленія хинина поступаютъ слѣдующимъ образомъ: 0,5 g. полученной по одному изъ выше указанныхъ способовъ смѣси алкалоидовъ растворяютъ въ стаканчикѣ, при помощи возможно меньшаго количества разведенной уксусной кислоты, въ 40 ccm. воды, осторожно нагрѣвая, отфильтровываютъ отъ нерастворившейся части въ тарированный стаканчикъ, фильтръ хорошо промываютъ, фильтратъ точно нейтрализуютъ слабымъ растворомъ ѣдкаго натра, освобождаютъ отъ хлопьевъ профильтровываніемъ и смѣшиваютъ съ 5 ccm. насыщеннаго при 18° раствора щавелевонатріевой соли. Послѣ выпариванія въ водяной банѣ до 10 g. остатка и растворенія выдѣлившейся при этомъ маркой массы прибавленіемъ 10 ccm. воды, собираютъ выдѣлившійся въ теченіе нѣсколько часовъ щавелевокислый хининъ на фильтрѣ, промываютъ насыщеннымъ растворомъ щавелевохинной соли, просушиваютъ и взвѣшиваютъ, если не предпочитаютъ перекристаллизовываніе. Точность ожидаемаго результата требуетъ взвѣшиваніе фильтра съ сырымъ осадкомъ еще передъ сушкою и за каждый 1 g. потери при сушкѣ высчитываніе изъ полученнаго количества щавелевокислаго хинина по 0,00069 g., такъ какъ послѣдняя цифра соотвѣтствуетъ количеству прибавленной промывною жидкостью щавелевокислой соли хинина. Теперь можно опредѣлить количество находящагося въ алкалоидной смѣси 1 g. щавелевокислаго хинина = 0,878 g. хинина.

Можно рекомендовать простой способъ, предложенный комиссіею для составленія фармакопеи германскаго Общества аптекарей, по которому полученная выше указанными путями алкалоидная смѣсь обливается 15 ccm. эѳира, небольшими порціями, причемъ не должно оставаться нерастворенныхъ болѣе половины. Въ эѳирномъ растворѣ тогда находятся хининъ и хинидинъ.

Изслѣдованіе полученной новой партіи хинной коры является необходимымъ, особенно при покупкѣ порошка хинной коры, который вообще слѣдуетъ пріобрѣтать изъ надежнаго источника, если не предпочитаютъ порошкованіе въ собственной лабораторіи. Французскими фирмацевтами была замѣчена подмѣсь къ порошку красной хинной коры сантальнаго дерева. При взбалтываніи такого порошка съ эѳиромъ, послѣдній окрашивался бы въ желтый цвѣтъ.

Примѣненіе. Какъ противолихорадочное, хинная кора уступила мѣсто приготовленнымъ изъ нея алкалоидамъ. Но часто она прописывается, какъ укрѣпляющее, въ видѣ отвара съ примѣсью кислоты. Часто ею пользуются также для присыпокъ, зубныхъ порошковъ, впрыскиваній и т. д. Рядомъ съ дѣйствіемъ хинина и другихъ алкалоидовъ имѣетъ значеніе вліяніе вяжущихъ составныхъ частей, хинодубильной кислоты и др.

---

153. Cortex Cinnamomi.

Cassia cinnamomea. Cinnamomum Sinense. Китайская корица. Cassia lignea дрогистовъ. **Chinesischer Zimmt. Zimmtkassie. Caneel. Canelle de Chine. Cassia bark.**

Исторія. Первыя извѣстія о корицѣ имѣются изъ Египта, гдѣ говорится (около 2000 до Р. Хр.) о деревѣ Khisit, привозимаго изъ страны Punt (изъ восточной Африки). Изъ слова Khisit образовалось греческое Gizi, еврейское Kexiah, а изъ послѣдняго - греческое Kasia. Однозначущимъ съ послѣднимъ считаютъ китайское Keï-schi.—Греки различали 2 сорта, изъ которыхъ Kasia соотвѣтствовало нашему Cort. Cinnamomi, между тѣмъ какъ другой сортъ—Kinnamômon представлялъ другія ароматическія коры, получаемыя изъ Китая. У арабскихъ писателей Kasia называется Salîkâ, а Kinnamômon = Dâr-sînî; они также указываютъ на Китай, какъ на родину корицы. Корица изъ Цейлона упоминаетъ въ первый разъ въ 1440 г. Nicolo Corti. — Раньше думали, будто корица растетъ въ болотахъ, и назвали ее по этому тростникомъ = canna (по-нѣмецки Caneel).

Рядомъ съ извѣстнымъ намъ видомъ товара, въ видѣ лубянаго слоя, лишеннаго верхней коры, поступили въ торговлю еще цѣльныя вѣтви, которыя подъ названіемъ Xylocassia, Cassia lignea, отличили отъ оффиціальнаго продукта, носящаго названіе Cassia fistula, C. fistularis. Въ 13 столѣтіи стали извѣстны стручки растенія Cassia fistula L. подъ тѣмъ же названіемъ, послѣ чего корица опредѣлялась какъ Cassia vera. — Коричное масло приготовлялъ уже до 1544 Valerius Cordus, которому также было извѣстно, что оно тяжелѣе воды. Въ 1670 г. Ludovici наблюдалъ образованіе кристалловъ въ коричномъ маслѣ.

Происхожденіе. Родъ Cinnamomum (сем. Lauraceae, порядокъ Persoideae-Cinnamomeae) обнимаетъ вѣчнозеленые, ароматическіе кустарники и деревья тропической и подтропической Азіи. Кожистые листья супротивные или попеременные, 3 или 5 нервные. Вдоль края тянется нервъ. Маленькіе, бѣлые или желтые цвѣтки собраны въ верхушечныя или пазушныя метелки. Шестилистный околоцвѣтникъ состоитъ изъ двухъ, трехчленныхъ мутовокъ, сросшихся воронкообразно у основанія; 12 тычинокъ, располагающихся четырьмя (по 3) мутовками. Девять наружныхъ, развитыхъ тычинокъ несутъ двухэтажные, четырехгнѣздные пыльники, открывающіеся 4 клапанами. У 6 тычинокъ, считая снаружи, клапаны пыльниковъ обращены внутрь, у 3 слѣдующихъ наружу; 3 внутреннія тычинки снабжены железками, сидящими на ножкахъ или непосредственно подъ основаніемъ пыльника. Гинецей съ висячими-обратноположными сѣмянопочками. Плодъ — ягода съ тонкимъ околоплодникомъ.

Cinnamomum zeylanicum Breyne. Растетъ въ Цейлонѣ и культивируется почти во всѣхъ тропическихъ странахъ въ видѣ кустарника. Вѣтви цилиндрическія, къ верхушкѣ четырехгранныя, снабженныя крестообразно расположенными листьями съ короткими черешками. Листья тупо- или коротко-заостренные, кожистые, 3—7 нервные, въ молодости красные, впослѣдствіи съ верхней стороны темно- или желтовато-зеленые, съ нижней — сѣровато-зеленые. Цвѣтки бѣлые, околоцвѣтникъ съ наружной стороны шелковистый. Его многочисленныя разновидности доставляютъ цейлонскую корицу.

Разновидность Cinnamomum zeylanicum ε-Cassia Nees даетъ извѣстную подъ названіемъ Cassia lignea малабарскую корицу.

Cinnamomum Cassia Blume (нельзя смѣшивать съ только что приведенною разновидностью Cinnamomum Cassia Nees). Кустарникъ, достигающій значительной вышины, со сжатыми, четырехгранными вѣтвями, покрытыми сѣрыми или желтоватыми волосками, равно какъ черешки и вѣтви, несущія соцвѣтія. Листья, сидячіе на вѣтвяхъ пониже, попеременные, выше — супротивные, пониклые на черешкахъ, 8—16 mm. длиною, съ верхней стороны плоскихъ или слабо-выпуклыхъ. Листья, величиною съ ладонь, съ верхней стороны блестяще-зеленые, съ углубленными нервами, съ нижней стороны — синевато-зеленые, покрытые короткими, мягкими волосками. Цвѣтки мелкіе, желтовато-бѣлые, шелковистые, околоцвѣтникъ снабженъ яйцевидными лопастями, послѣ отпаденія которыхъ обнаруживается полушаровидная, конусообразная, шестигнѣздная завязь. Растетъ въ южномъ Китаѣ и въ Кохинхинѣ, культивируется въ китайской провинціи Kwangsi около Taiwu и въ провинціи Kwangtung около мѣстностей Loting и Lunkpo, между 22 и 23° шир., затѣмъ на Явѣ, Суматрѣ, Цейлонѣ и Малабарѣ. Описанное дерево доставляетъ оффицинальную, китайскую корицу.

Раньше полагали, что корица получается также и отъ нѣкоторыхъ другихъ видовъ: C. obtusifolium Nees, C. Tamala Nees, C. nitidum Nees, C. iners Reinw., C. Burmanni, но изслѣдованіями Ford'a, предпринявшаго въ 1882 г., по иниціативѣ Hooker'a, путешествіе по мѣстностямъ Китая, доставляющимъ корицу, выяснено, что товаръ доставляется исключительно однимъ видомъ: C. Cassia Blume.

Въ Китаѣ съ марта до мая мѣсяцевъ, съ деревьевъ, достигнувшихъ 6 лѣтняго возраста, срѣзаютъ вѣтви около 2 cm. толщиною, на нѣсколько дюймъ отъ основанія. Срѣзанныя вѣтви освобождаютъ отъ мелкихъ вѣточекъ и листьевъ, дѣлаютъ ножемъ два продольные, а въ разстояніи 45—50 ccm. поперечные разрѣзы и снимаютъ кору при помощи рогового ножа. Сырая еще кора раскладывается вогнутою стороною внизъ, послѣ удаленія верхнихъ слоевъ, просушивается въ продолженіе сутокъ и связывается въ пучки по 50 cm. въ поперечникѣ. Послѣ каждаго сбора дерево оставляется на нѣсколько лѣтъ въ покоѣ.

Главнымъ мѣстомъ сбора въ Китаѣ служитъ Taiwu, портомъ вывоза—Кантонъ; въ Германію корица привозится главнымъ образомъ черезъ Гамбургъ, уложенная въ ящики или въ рогожи изъ тростника, такъ наз. Gontjes, изъ которыхъ каждая содержитъ извѣстное количество пучковъ, завязанныхъ лубомъ, вѣсомъ $^1/_2$ kg. каждый.

Торговые сорта. 1) Китайская корица (см. ниже). 2) Цейлонская корица (Cortex Cinnamomi zeylanici, Cinnamomum acutum) отъ C. zeylanicum Breyne (см. выше). Наиболѣе цѣнимый сортъ. Состоитъ изъ коры тонкихъ вѣтвей, до 0,7 mm. толщиною, свернутыхъ въ двойныя трубки и вложенныхъ по 6—7 вмѣстѣ одна въ другую. Очень хрупкая. Наружная поверхность блѣдновато-желтобурая, гладкая, безъ блеска, съ нѣжными, болѣе свѣтлыми, продольными жилками. Внутренняя поверхность темнѣе, съ мозолистыми возвышеніями. Изломъ немного волокнистый и занозистый.

Рис. 116. Поперечный разрѣзъ трубокъ корицы: (a) дважды свернутой, (b) желобковатой.

3) Яванская корица одинаковаго происхожденія съ предыдущею, немного темнѣе и менѣе ароматная.

4) Малабарская корица (Cassia lignea) получалась раньше отъ C. zeylanicum Br. var. ε-Cassia Nees, теперь она представляетъ смѣсь изъ коръ различнаго происхожденія, изъ которыхъ одна часть получается съ выше указаннаго растенія, а другая состоитъ изъ плохихъ кусковъ коры C. Cassia Blume, къ которымъ примѣшаны еще коры другихъ видовъ, какъ C. pauciflorum Nees, C. Tamala F. N. Корицу, получаемую съ Индійскаго архипелага, доставляетъ, можетъ быть, C. Burmanni Bl. α-Chinense. — Встрѣчается въ торговлѣ большею частію въ трубочкахъ въ $^1/_2$—2 mm. толщиною и почти плоскихъ, согнутыхъ назадъ кускахъ. Небрежно очищенная отъ верхней коры и содержащая почти всегда среднюю кору, съ наружной стороны сѣро- или зеленовато-бурая, неровная, иногда съ поперечными полосками, внутренняя сторона — грязновато-бурая или коричневая. Твердая и хрупкая, съ гладкимъ или коротко-волокнистымъ изломомъ. Вкусъ немного острый и вяжущій.

5) Cortex Malabâthri (Mutterzimmt) отъ Cinnamomum Tamala Nees. Полусвернутыя трубки, до 4 mm. толщиною, темно-красно-бурыя. Вкусъ настоящей корицы, затѣмъ напоминающій перецъ, запахъ напоминаетъ корицу и гвоздику.

6) Горькая корица (Cortex caryophylloides ruber) отъ Cinnamomum Culilawan N. ab. E., образуетъ довольно плоскіе куски до 7 mm. въ поперечникѣ. Вкусъ и запахъ напоминаютъ корицу и гвоздику. Подъ тѣмъ же названіемъ встрѣчаются, напоминающія запахомъ мушкатный орѣхъ и сассафрасъ, коры C. Sintoc Blume и C. Culilawan Blume.

7) Бразильская корица, въ плоскихъ кускахъ съ продольными морщинами, низко-стоющій сортъ.

Относительно **номенклатуры** различныхъ сортовъ корицы надо замѣтить слѣдующее. Въ употребленіи терминовъ Cassia vera и C. lignea существуетъ очень неопредѣленное положеніе. Въ среднихъ вѣкахъ Cassia vera означала китайскую корицу, въ различіи отъ стручковъ Cassia fistula L. Это названіе сохранилось и теперь еще въ торговлѣ, за китайскою корицею, напр.: въ Амстердамѣ и Роттердамѣ; кромѣ того опредѣляется тѣмъ же названіемъ описанная выше подъ 4) малабарская корица, не соотвѣтствующая требованіямъ фармакопеи, и, въ виду этого, недопускаемая къ употребленію и могущая служить только, какъ пряность. — Подъ названіемъ Cassia lignea подразумѣвали раньше поступающія въ торговлю вѣтви коричнаго дерева вмѣстѣ съ корою; теперь называютъ тѣмъ же именемъ какъ китайскую корицу въ Англіи и Гамбургѣ, такъ и выше упомянутую малабарскую корицу. Эта неопредѣленность въ номенклатурѣ заставляетъ аптекаря при покупкѣ корицы съ особою внимательностью разбираться въ названіяхъ прейскурантовъ дрогистовъ.

Описаніе китайской корицы. Употребляется лубяной слой вѣтвей дерева.—Китайская корица представляется въ видѣ простыхъ или дважды-свернутыхъ трубокъ, длиною до 40 cm., отъ 0,5—3 cm. въ діаметрѣ, толщиною отъ 1—3 mm., смотря по тому, насколько удалены пробковый слой и средняя кора. Снаружи онѣ темнокоричневаго цвѣта, съ продольными морщинами, мѣстами покрыты сѣро-бурымъ слоемъ тонкой перидермы; внутренняя сторона коры нѣсколько темнѣе, гладкая и матовая. Изломъ ровный, рѣдко ко внутренней периферіи немного занозистый. Вещество коры плотное и хрупкое. Запахъ корицы ароматный, пріятный; вкусъ сладковатый, пряный и слегка вяжущій.— Чѣмъ корица тоньше и чѣмъ меньше на поверхности ея перидермы, тѣмъ она считается лучше. Фармакопея нарочно не требуетъ полнаго отсутствія перидермы, такъ какъ удаленіе послѣдней въ Китаѣ производится довольно небрежно.

На поперечномъ разрѣзѣ кора является, если она еще покрыта пробковымъ слоемъ, раздѣленною свѣтлымъ поясомъ на двѣ части: на наружную и на внутреннюю, обыкновенно болѣе широкую часть.

Первая часть состоитъ изъ первичной паренхимы коры, покрытой слоистою пробкою (рис. 117). Послѣдняя состоитъ изъ немного сплюснутыхъ, со стороны довольно правильно-полиэдрическихъ клѣтокъ и изъ другихъ клѣтокъ, со внутренней стороны утолщенныхъ, наполненныхъ темною, бурокрасною массою. Клѣтки паренхимы толстостѣнныя, немного тангенціально вытянутыя; онѣ чередуются съ небольшими группами каменистыхъ клѣтокъ. Каменистыя клѣтки слабо утолщены, болѣе всего иногда на внутренней сторонѣ. Кольцо каменистыхъ клѣтокъ, выше упомянутый свѣтлый поясъ, отдѣляетъ описанныя ткани отъ луба. Кольцо состоитъ изъ каменистыхъ клѣтокъ и изъ группъ первичныхъ лубяныхъ волоконъ и не всегда оказывается совершенно замкнутымъ. Перерывы въ кольцѣ образуются толстостѣнными паренхимными клѣтками. Первичныя лубяныя волокна образуютъ болѣе ясные слои, чѣмъ волокна самаго луба. Каменистыя клѣтки, находящіяся въ лубѣ, въ общемъ болѣе сильно утолщены, чѣмъ каменистыя клѣтки первичной коры. Въ лубѣ, представляющемъ продажный товаръ,

видно: 1) Сердцевинные лучи съ неутолщенными, немного радіально вытянутыми клѣтками. Лучи имѣютъ не болѣе 3 рядовъ клѣтокъ. 2) Лубяная паренхима, клѣтки которой меньше и съ болѣе утонченными стѣнками, чѣмъ клѣтки первичной коры. Онѣ вытянуты по направленію оси и тамъ, гдѣ соединяются въ болѣе значительныя группы, расположены радіально. Въ паренхимѣ разсѣяны отдѣльно или небольшими группами 3) лубяныя волокна. Послѣднія короче, чѣмъ выше упомянутыя первичныя волокна, длиною около 0,6 mm., веретенообразныя, часто съ притупленными концами, на поперечномъ разрѣзѣ они кругловато-четырехугольныя, съ очень узкою полостью, безъ поръ. 4) Ситовидныя трубки, образуютъ бо́льшею частію тангенціально вытянутые пучки. Онѣ легко узнаются по мягкой, извилистой, часто сморщенной оболочкѣ. На продольномъ разрѣзѣ видно, что поперечныя перегородки утолщены (такъ называемый callus). 5) Слизистыя клѣтки-мѣшки со слоистымъ содержимымъ. Онѣ имѣютъ значительную величину и являются одиночно разсѣянными. Клѣтки паренхимы наполнены крахмаломъ со сложными, въ большинствѣ случаевъ, зернами, снабженными явственными ядрами; величина ихъ = 0,008, рѣдко 0,020 μ и болѣе. Послѣ устраненія крахмала растворомъ ѣдкаго кали, замѣчаются мельчайшіе кристаллики щавелево-известковой соли. Наконецъ, можно доказать здѣсь и присутствіе дубильной кислоты.

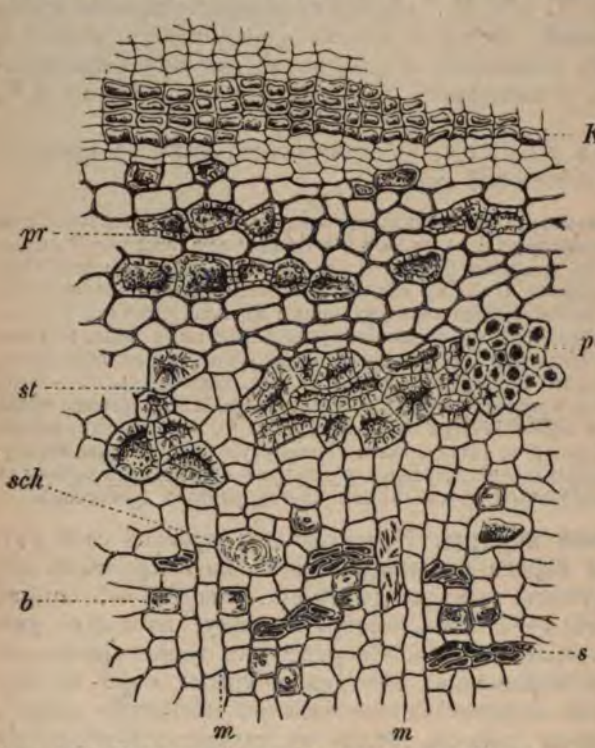


Рис. 117. Поперечный разрѣзъ черезъ китайскую корицу. Увел. въ 160 разъ. K. Каменистыя пробковыя клѣтки; (pr) наружная кора съ каменистыми клѣтками; (st) незамкнутое склеренхимное кольцо съ пучками первичныхъ волоконъ (pb); (b) лубяныя волокна; (sch) слизистыя клѣтки; (s) пучки ситовидныхъ трубокъ; (m) сердцевинные лучи (по Moeller'y).

Главную составную часть корицы представляетъ эѳирное масло. Въ сухой корѣ масло не наблюдается въ особыхъ клѣткахъ-вмѣстилищахъ, вслѣдствіе чего явилось предположеніе, что оно перемѣшано съ остальнымъ содержимымъ клѣтокъ. Въ послѣднее время Molisch'y (Grundr. d. Histochemie etc. 1891) удалось доказать при изслѣдованіи живаго матеріала, что въ свѣжей корѣ эѳирное масло (но не совсѣмъ идентичное съ продажнымъ коричнымъ масломъ) находится въ особыхъ клѣткахъ-вмѣстилищахъ. Постепенно происходитъ окисленіе масла, и въ концѣ концовъ получается въ указанныхъ клѣткахъ мягкая смола, представляющая главный матеріалъ для образованія продажнаго коричнаго масла.

Составныя части. Корица содержитъ, по Koenig'y: 14,28% воды, 3,62% азотистаго вещества, 1,15% эѳирнаго масла, 2,24% жира, 52,58% другихъ неазотистыхъ веществъ, 17,74% клѣтчатки и 2,48% золы.

Содержаніе эѳирнаго масла колеблется между 1,89 — 1,93% (Hanausek), 2,2% (Heraeus). Hanausek нашелъ 8 — 12% смолы, 4% крахмала, 8,5% слизи. О количествѣ золы сообщенія значительно

расходятся, оно колеблется между 1 — 7%. Замѣчательно велико количество марганца въ золѣ, по Hehner'y (1880), оно составляетъ 5,11% (закись-окись марганца). Эѳирное масло см. Ol. Cinnamomi.

Испытаніе. Для микроскопическаго опредѣленія порошка корицы фармакопея представляетъ слѣдующій способъ: малѣйшее количество порошка корицы, разсматриваемое подъ микроскопомъ въ каплѣ крѣпкаго раствора хлоралгидрата (3 ч. послѣдняго на 1 ч. воды), обнаруживаетъ присутствіе многочисленныхъ зеренъ крахмала, окрашивающихся, при послѣдовательномъ прибавленіи раствора іода въ іодистомъ каліи, въ синій цвѣтъ. Кромѣ крахмала здѣсь наблюдаются еще, окрашивающіяся іодомъ въ желтоватый цвѣтъ: 1) цилиндрическія или веретенообразно-удлиненныя заостряющіяся у концовъ толстостѣнныя лубяныя клѣтки-волокна (Stereidae) и 2) различной величины и формы каменистыя, иначе склеренхимныя клѣтки (Sclereidae), характеризующіяся узкою, щелевидною полостью и толстыми, пронизанными пористыми каналами стѣнками. (См. выше, описаніе).

Доказать посторонніе примѣси въ порошкѣ корицы чрезвычайно трудно, невозможно — если къ нему примѣшанъ порошокъ другихъ, низкихъ сортовъ корицы (напр. малабарской). Поэтому не окажется лишнимъ требованіе, чтобы аптекарь приготовлялъ нужное ему количество порошка корицы въ собственной лабораторіи или чтобы онъ пріобрѣталъ порошокъ только изъ надежнаго источника.

Часто можетъ случиться, что отъ аптекаря требуется мнѣніе, какъ отъ спеціалиста, о доброкачественности порошка корицы; въ виду этого не будутъ излишними здѣсь нѣсколько замѣчаній **о подмѣсяхъ къ порошку корицы и ихъ опредѣленія.**

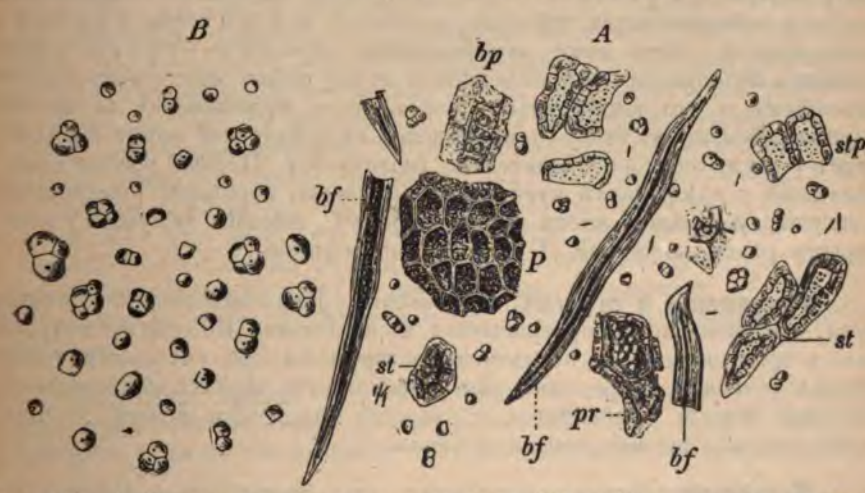


Рис. 118. A. Составныя части порошка корицы; (bf) лубяныя волокна; (st) каменистыя клѣтки кольца; (stp) каменистыя клѣтки наружной коры; (pr) паренхима наружной коры; (bp) паренхима луба; P. каменистыя клѣтки пробки съ боку, увеличеніе въ 160 разъ. B. Крахмальныя зерна, увел. въ 600 разъ.

Самою грубою, но все таки могущею встрѣчаться, фальсификаціею будетъ та, если порошокъ вовсе не содержитъ корицы, а состоитъ изъ порошка дерева и другой какой-либо коры. Охотно употребляютъ дерево сигарныхъ ящиковъ. (Видъ рода Cedrela). Послѣднее имѣетъ широкіе, коротко-членистые сосуды съ

шестиугольно-окаймленными порами, развѣтвленныя волокна древесины и отдѣльные клиноромбическіе кристаллы щавелево-кислой извести. Труднѣе оказывается опредѣленіе порошка посторонней коры. Здѣсь стараются найти, напр., другія формы лубяныхъ клѣтокъ и кристалловъ, чѣмъ тѣ, которыя извѣстны въ коричѣ. Миндальныя отруби прибавляются, якобы, къ коричѣ, чтобы она при толченіи не пылилась (см. Sem. Amygdal). Жмыхи, особенно маковаго масла, очень легко узнаются подъ микроскопомъ, такъ какъ составляющія ихъ ткани, какъ принадлежащія къ сѣмянамъ, значительно отличаются отъ корицы. (См. Real-Encycl. der ges. Pharm. VII, 402.; Moeller, Mikroscopie d. Nahrungsmittel.) Порошкованныя печенія, хлѣбъ, крахмалъ, дубовые желуди характеризуются своими крахмальными зернами. Послѣднія находятся даже въ порошкованномъ печеніи въ такомъ количествѣ, что очень легко дѣлаются замѣтными; кромѣ того они отличаются разбуханіемъ въ водѣ. Относительно другихъ видовъ крахмала указываемъ на таблицу у Amylum и присовокупляемъ, что крахмальныя зерна дубовыхъ желудей значительно превосходятъ величиною зерна корицы. Замѣненіе китайской корицы цейлонской нельзя предполагать, такъ какъ послѣдняя значительно дороже и рѣдко встрѣчается въ торговлѣ. Въ чистомъ видѣ послѣдняя отличается уже однимъ вкусомъ и запахомъ. Кромѣ того ея лубяныя волокна значительно тоньше, чѣмъ въ китайской коричѣ (0,02 mm. противъ 0,035), клѣтки кольца каменистыхъ клѣтокъ сильнѣе утолщены и крахмальныя зерна меньше; наконецъ, въ ней отсутствуютъ односторонне утолщенныя пробковыя клѣтки.

Фармакопея запрещаетъ употребленіе деревянистой или малабарской корицы, Cassia lignea (см. выше).—Болѣе дешевые сорта корицы почти всегда представляютъ смѣсь корокъ различнаго происхожденія. Продажная корица рѣдко состоитъ изъ одного сорта коры. Который именно изъ вышеприведенныхъ сортовъ служитъ для примѣшиванія, трудно сказать, но фактъ примѣшиванія стоитъ внѣ сомнѣнія.

Уже при поверхностномъ разсматриваніи различаются въ продажномъ товарѣ двѣ различныя коры: одна, болѣе тщательно сохраненная, цвѣтомъ напоминающая цейлонскую корицу, желтая или коричневая, другая, часто даже заплѣснѣвшая, красно-бураго цвѣта. Равнымъ же образомъ онѣ отличаются между собою микроскопическимъ строеніемъ и что замѣчательно, желтая кора, принимаемая за настоящую китайскую, въ этомъ приближается къ цейлонской корѣ. Запахъ и вкусъ у двухъ сортовъ значительно различается. Первый вообще слабъ, послѣдній у нѣкоторыхъ кусковъ специфически коричный, сладковатый и жгучій, у большей части сортовъ пряный, немного вяжущій, у нѣкоторыхъ рѣзко слизистый (Vogl, Pharmacognosie).

Сохраненіе и отпускъ. Продажная корица обыкновенно настолько суха, что очень легко превращается въ порошокъ. Но если бы потребовалось просушиваніе, то послѣднее производится при умѣренной температурѣ возможно скоро, такъ какъ корица легко теряетъ эѳирное масло. Цѣльная корица сохраняется въ хорошо закрытомъ ящикѣ, а порошокъ—въ хорошо закупоренной банкѣ.

Примѣненіе. Корица употребляется, какъ Stomachicum и Carminativum. Она рѣдко примѣняется in substantia въ сборахъ или настояхъ, чаще въ видѣ тинктуры или сиропа. Сверхъ того она часто употребляется для улучшенія вкуса другихъ лѣкарствъ.

154. Cortex Citri Fructus.

Pericarpium Citri s. Limonum. Лимонная корка. Citronenschale. Limonenschale. Ecorce ou zeste de citron ou de limon. Lemon peel.

Исторія. Родиною лимоннаго дерева являются южныя склоны Гималая (Sikkim и Kumaon). Распространенію его значительно содѣйствовали арабы и крестоносцы, равно какъ и распространенію померанцеваго дерева (см. Cort. Aurant. Fructus). — Старѣйшее названіе плодовъ — лимоновъ, это санскритское Nimbuca, отъ котораго произошло арабское Limun, а изъ послѣдняго — европейскія названія. Valerius Cordus (въ 16 столѣтіи) примѣнялъ уже лимоны въ медицинѣ.

Лимоны (см. происхожденіе) на западѣ были раньше извѣстны, чѣмъ померанцы. Мы знаемъ что лимонное дерево культивировалось римлянами.

Происхожденіе. Лимоны торговли получаются отъ Citrus Limonum Risso (Citrus medica var. β. L.), представляющаго, быть можетъ, только разновидность другого вида, Citrus medica Risso (Citrus medica var. α. L.). (Сем. Aurantieae).

Не слѣдуетъ смѣшивать два приведенныхъ здѣсь растенія, Citrus Limonum, общеизвѣстные, очень кислые плоды котораго даютъ описываемую здѣсь корку, съ Citrus medica, плоды котораго достигаютъ вѣсомъ болѣе 1 килограмма и снабжены очень толстою корою.

Французы называютъ послѣдній видъ „Cédratier“, а первый — „Limonier“ или „Citronnier“.

Описаніе. Плодъ лимона отличается свѣтло-желтымъ цвѣтомъ, яйцевидною формою и снабженъ на верхушкѣ, рѣдко и у основанія соскообразнымъ придаткомъ. Шероховатая корка его тонка, плотно приросшая къ мясистому, сочному околоплоднику, очень кислаго вкуса и запаха, отличающагося отъ запаха корки. На поперечномъ разрѣзѣ у лимона видны 10 — 12 гнѣздъ и по 2 — 3 сѣмяна въ каждомъ.

Для фармацевтическихъ цѣлей употребляется высушенная корка зрѣлыхъ лимоновъ, снятая съ послѣднихъ спиральною лентою, 2 mm. въ толщину. — Снаружи она желтаго цвѣта съ буроватымъ оттѣнкомъ и со многими углубленіями—маслоносными железками. Внутренній слой губчатый и бѣловатый. При смачиваніи водою она разбухаетъ и дѣлается вдвое толще. Запахъ и вкусъ слабые, ароматные.

Лимонная корка не очищается отъ внутренняго бѣловатаго губчатаго слоя.

Составныя части. Самую важную составную часть лимонной корки представляетъ эѳирное масло (см. Ol. Citri). Кромѣ того она содержитъ немного гесперидина и дубильнаго вещества. Золы 3,55%.

Сохраненіе. Лимонная корка сохраняется лучше всего въ хорошо закупориваемыхъ сосудахъ и не дольше двухъ лѣтъ. Въ ручной продажѣ всегда требуется цѣльная, неизмельченная корка.

Примѣненіе. Иногда для исправленія вкуса другихъ лѣкарствъ. Она образуетъ составную часть Spir. Melissae comp.

---

155. Cortex Condurango.

Cortex Cundurango. Кора кондуранго. Condurangorinde. Ecorce de Condurango. Condurango bark.

Исторія. Названіемъ Condurango или Cundurango (angu на языкѣ туземцевъ обозначаетъ „вьющееся растеніе") опредѣляетъ народная медицина въ сѣверной части Южной Америки различныя растенія, употребляемыя противъ укушенія ядовитыхъ змѣй, противъ рака и сифилиса.—Condurango сталъ извѣстенъ съ 1870 и 1871 г., черезъ врачей Caesares и Eguiguren въ Loja и Antisell'a въ Вашингтонѣ, которые его восхваляли, какъ надежное средство противъ рака. Но такъ какъ оказалось, что средство далеко не обладало тѣмъ дѣйствіемъ, которое ему приписывала реклама, или, по крайней мѣрѣ, не въ томъ объемѣ, то оно скоро лишилось всякаго довѣрія. Къ этому прибавилось еще то, что въ продажу поступили различныя другія вещества, называемыя въ Америкѣ Condurango, но лишенныя всякаго дѣйствія, или обладающія сильными побочными, неподходящими качествами. Мало-по-малу стали подробнѣе знакомиться съ наилучшею корою кондуранго, которая затѣмъ и заняла должное ей положеніе въ медицинѣ.—Изученіемъ химической части средства занимался преимущественно Vulpius.

Торговые сорта. Знакомство съ различными сортами кондуранго пока еще довольно поверхностно, тѣмъ болѣе, что здѣсь и тамъ все еще появляются новые сорта. Болѣе или менѣе точно опредѣлены слѣдующіе:

1) Condurango изъ Эквадора, оффицинальный продуктъ, вѣроятно отъ Gonolobus Cundurango Triana (Asclepiadaceae).

2) Condurango изъ Новой Гранады, по Triana отъ Macroscepis Trianae Decaisne (Asclepiadaceae-Cynancheae).

3) Condurango изъ Гуанхабамба или Condurango blanco собирается въ восточной части Кордильеръ, въ Эквадорѣ, отъ Marsdenia Condurango Reichenbach [1]) (Asclepiadaceae-Marsdenieae). Густо покрытый волосами стебель, толщиною въ голубиное перо. Растеніе называется также Bejuco de perro (Bejuco, по испанск. ліана, perro собака) и Mataperro (matar убивать), потому что отваромъ растенія убиваютъ собакъ. Оба испанскихъ названія, особенно послѣднее, придаются иногда и оффицинальному товару.

4) Condurango изъ Гваякиля, неизвѣстнаго происхожденія. Деревянистыя вѣтви, покрытыя корою, очень похожею на оффицинальный продуктъ и, должно быть, очень близкою къ послѣдней и въ ботаническомъ отношеніи.

5) Condurango изъ Мехико, 1 сортъ, состоитъ изъ короткихъ кусковъ расщепленныхъ тонкихъ стеблей; въ средней корѣ видны большія рафидныя клѣтки.

6) Condurango изъ Мехико, 2 сортъ, куски корневища, до 40 cm. длиною, съ очень толстымъ пробковымъ слоемъ, съ пріятнымъ запахомъ руты. Происходитъ отъ какой то Aristolochia (1, 2, 3 по Flückiger, Pharmacognosie; 4, 5, 6 Chemikerzeitung 1887).

[1]) Изображеніе см. Berg und Schmidt. Atlas der officinellen Pflanzen; II. Aufl., herausgegeben von Arthur Meyer und Schumann. 6. Lief. Tafel 43.

7) Названіемъ Condurango опредѣляются также листья и стебли у Mikania Guaco Humb. (Compositae), иначе называемые еще Guaco.

Словомъ Guaco также опредѣляется въ средней и южной Америкѣ различныя растенія, служащія какъ противоядія и какъ средства противъ рака. Сюда относятся кромѣ Micania еще различные виды Aristolochia, и не безинтересно, что Guaco и Condurango (см. № 6 и 7) до нѣкоторой степени оказываются синонимами.

Происхожденіе и описаніе оффициальнаго товара. Gonolobus Condurango Triana (Asclepiadaceae-Gonolobeae), вьющаяся по деревьямъ ліана, гибкій стебель которой достигаетъ до 10 cm. въ поперечникѣ. Сердцевидные, цѣльнокрайные листья имѣютъ въ длину часто до 15 cm. и до 12 cm. въ ширину. Цвѣтки, плоды и сѣмена имѣютъ обычную для семейства Asclepiadaceae форму. При поранені выступаетъ изъ живой коры обильное количество млечнаго сока. Туземцы различаютъ сорта бѣлый и желтый. Растетъ на границѣ между Перу и Эквадоромъ на западныхъ склонахъ Кордильеровъ.

Рис. 119. Gonolobus viridiflorus R. et Sch. (по Koehler'y).

Такъ какъ не имѣлось изображенія Gonolobus Condurango, то здѣсь помѣщена вѣтвь близко къ ней стоящей ліаны G. viridiflorus Roem. et Sch. (рис. 119), служащей въ своей родинѣ также какъ лѣкарство и для приготовленія яда для отравленія стрѣлъ.

Корка кондуранго представляется въ видѣ одиночныхъ трубокъ или желобковъ, длиною отъ 5—10 (даже до 15) cm., толщиною отъ 1—4 mm. Наружная поверхность покрыта тонкою, сѣро-буроватою пробкою; въ мѣстахъ, гдѣ пробка соскочила, являются болѣе свѣтлыя,

сѣровато-желтыя пятна. Часто она покрыта мелкими бѣлыми пятнышками. Внутренняя сторона съ продольными бороздками, свѣтло-сѣраго цвѣта. Изломъ корки гладкій и зернистый, но въ части, слѣдующей непосредственно за перидермою, изъ гладкой поверхности выдаются лубяные пучки отдѣльными длинными волокнами.

Поперечный разрѣзъ изучается всего удобнѣе на кускахъ, вымоченныхъ предварительно въ водѣ. Подъ лупою видно тогда, что снаружи ко внутри цвѣтъ корки постепенно дѣлается свѣтлѣе. Въ первой, крайней четверти разрѣза видны небольшія, болѣе темныя точки, лубяные пучки, выступающіе на изломѣ; они образуютъ обыкновенно простое, однорядное кольцо. Около средины разрѣза виденъ цѣлый поясъ темно-желтыхъ точекъ. Внутренняя половина является мелко-полосатою. Уже одно это наблюденіе подъ лупой даетъ довольно характерную картину. Кондуранго имѣетъ слабый, ароматный запахъ; вкусъ горьковато-вяжущій.

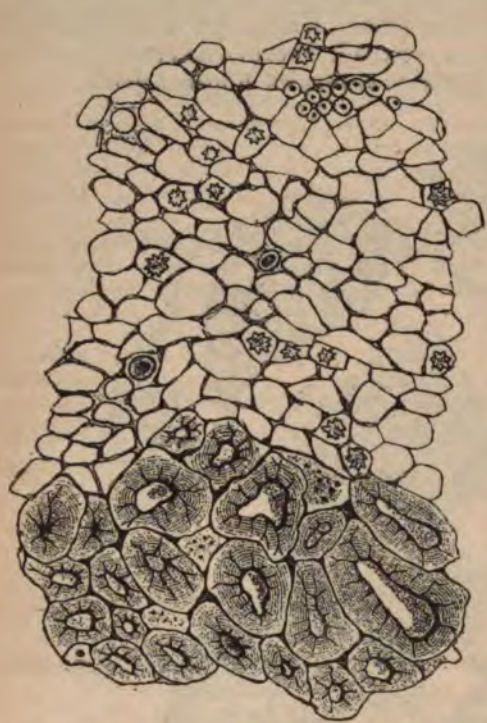


Рис. 120. Поперечный разрѣзъ средней коры Cort. Condurango.

При разсматриваніи поперечнаго разрѣза, оставшагося нѣкоторое время въ крѣпкомъ растворѣ хлоралгидрата (для просвѣтленія), отличаемъ слѣдующую картину (рис. 120). Перидерма, происходящая изъ лежащаго подъ надкожицею (Epidermis) слоя, состоитъ изъ 15 приблизительно слоевъ тонкостѣнныхъ, бурыхъ пробковыхъ клѣтокъ. Подъ ними лежитъ, особенно ясно видная у молодой коры, колленхима, клѣтки которой содержатъ простые и двойные кристаллы щавелево-кислаго кальція и часто даже еще хлорофиллъ. Въ средней корѣ находятся большія друзы щавелевокальціевой соли и тонкостѣнные, очень длинные млечные сосуды. Этотъ слой содержитъ также группы сильно утолщенныхъ первичныхъ лубяныхъ волоконъ, отсутствующихъ во вторичной корѣ. Далѣе ковнутри, на самой границѣ луба, лежатъ группы большихъ, сильно утолщенныхъ, мелкослоистыхъ, каменистыхъ клѣтокъ, встрѣчающихся часто также и въ самомъ лубѣ. Послѣдній прорѣзанъ очень узкими 1—2 рядными сердцевинными лучами. Лубъ (флоэма) содержитъ, равно какъ и средняя кора, млечные сосуды и не сплюснутыя ситовидныя трубки.

Составныя начала. Послѣднія еще мало изслѣдованы. Antisell (1871) не нашелъ ни алкалоида, ни эѳирнаго масла. Flückiger (1882)

нашелъ незначительныя количества горькаго вещества и одного алкалоида, оба аморфны. Schroff и Schmiedeberg (1872) нашли стрихнинноподобный алкалоидъ. Vulpius (1885) нашелъ глюкозидъ кондурангинъ, очень похожій на винцетоксинъ, можетъ быть даже съ нимъ идентичный, но осаждающійся также различными алкалоидными реактивами. M. Bocquillon (Apoth. Ztg. 1891. 570) выдѣлилъ 5 различныхъ глюкозидовъ: α-кондурангинъ, растворимый въ эѳирѣ, формула $C_{16}H_{30}O_6$; β-кондурангинъ $C_{16}H_{12}O_6$, растворимый въ водѣ, при нагрѣваніи свертывается; γ-кондурангинъ, растворяется въ водѣ, при нагрѣваніи не свертывается, составъ и формула какъ у β-кондурангина; δ-кондурангинъ получается при обработкѣ β-кондурангина сѣрною кислотою и извлеченіи спиртомъ; ε-кондурангинъ, наконецъ, получается при омыливаніи смолы кондуранго, формула $C_{18}H_{36}O_{18}$. — По Hager'y кора содержитъ приблизительно: 0,4% горькаго вещества, принадлежащаго къ глюкозидамъ, 15% крахмала, 9% камеди и слизистаго вещества, 11% почти безцвѣтной смолы, 3—4% дубильнаго вещества, 0,9% жира, 10—11% сѣрой золы, содержащей много извести и сѣрной кислоты.

Примѣненіе. Какъ уже сказано, кора кондуранго была рекомендована, какъ специфическое средство отъ рака. Теперь извѣстно, что въ этомъ отношеніи она не имѣетъ никакихъ цѣлебныхъ свойствъ, хотя и облегчаетъ нѣкоторые симптомы. При продолжительномъ употребленіи улучшается, будто даже въ значительной степени, общее состояніе, аппетитъ и пищевареніе.

Кора кондуранго примѣняется, лучше всего, въ видѣ настоя, причемъ надо строго слѣдить за тѣмъ, чтобы настой былъ процѣженъ послѣ полнаго охлажденія. Уже Vulpius наблюдалъ, что кондурангинъ растворяется только въ холодной водѣ, а въ горячей выдѣляется. Этой реакціей пользовалась фармакопея для испытанія коры: настой коры въ холодной водѣ (1:5) прозраченъ; при нагрѣваніи становится мутнымъ, а по охлажденіи — опять прозрачнымъ.

Затѣмъ кора употребляется какъ флуидъ-экстрактъ, какъ тинктура и какъ вино.

---

156. Cortex Granati.

Кора гранатоваго дерева. Кора гранатника. Granatrinde. Ecorce de grenadier. Pomegranate bark.

Исторія. Родина гранатоваго дерева находится по всей вѣроятности въ странахъ, прилегающихъ къ восточной части Средиземнаго моря. Тамъ же оно съ давнихъ поръ уже культивируется и распространилось въ одичаломъ видѣ по всей жаркой Азіи, до сѣверной Индіи, Китая, южной Сибири, по всему Индійскому архипелагу и сѣверному Китаю, на западъ по сѣверной Африкѣ и южной Европѣ. Теперь его культивируютъ еще въ Канландіи и южной Америкѣ.

Старые культурные народы: ассирійцы, египтяне, евреи знали гранатовое дерево; у грековъ богатое сѣменами гранатовое яблоко было посвящено Афродитѣ, римскіе писатели часто о немъ говорятъ, называя плодъ „Malum punicum“ и „Malogranatum“. Катонъ (234—149 до Р. Хр.) рекомендуетъ употребленіе сока плодовъ противъ ленточной глисты, съ той же цѣлью Celsus (25 до Р. Хр. до 50 по Р. Хр.)— тонкіе корни. Корка плодовъ служила для дубленія, но въ среднихъ вѣкахъ употреблялась въ аптекахъ какъ Cortex Psidii (σιδη, гранатовое дерево) или Malicorium.—Кора ствола и корня была предложена въ 1807 г., какъ средство противъ ленточной глисты Buchanan'омъ, который ее видѣлъ въ употребленіи у индусовъ. Въ 1878—1880 Tanret, аптекарь въ Troyes во Франціи, нашелъ алкалоиды коры.

Происхожденіе. Гранатовое дерево (Punica Granatum L. сем. Myrtaceae—Puniceae) (рис. 121) представляетъ небольшой кустарникъ, до 8 m. вышиною, или деревце съ вѣтвями голыми или покрытыми шипами. Кожистые листья, сидящіе на короткихъ черешкахъ, имѣютъ въ длину 5 cm., въ ширину до 22 mm., они цѣльнокрайніе, продолговато-ланцетовидны или обратно-яйцевидны. Цвѣтки одиночные, верхушечные и сидящіе въ пазухахъ листьевъ, большіе, съ яркокраснымъ околоцвѣтникомъ: чашечкою и вѣнчикомъ. Чашелистиковъ 5—8, бо́льшею частію 6, попеременно съ ними чередуются въ томъ же числѣ обратно-яйцевидные лепестки. Пыльники многочисленны и образуютъ нѣсколько нисходящихъ рядовъ, покрывая верхнюю часть трубочки вѣнчика. Завязь нижняя, съ двумя ярусами гнѣздъ; однимъ верхнимъ, наружнымъ, съ равнымъ числу лепестковъ числомъ гнѣздъ, по наружному краю снабженныхъ паріетальными сѣмяносцами, и другимъ внутреннимъ, нижнимъ ярусомъ, съ 3 центральными (осевыми) сѣменосцами; сѣменосцы обоихъ ярусовъ несутъ многочисленныя сѣмяпочки (см. Luerssen, med. pharm, Botanik II, 822). Столбикъ нитеобразный, съ утолщеннымъ основаніемъ и толстымъ рыльцемъ. Плодъ—яблоковидная, сплюснуто-шарообразная ягода, съ остающеюся чашечкою у верхушки, толстою кожистою оболочкою и перепончатыми перегородками внутри. Многочисленныя сѣмена неправильны, многогранны, внутренній слой кожуры ихъ деревянистый, наружный—толстый, сочный, прозрачный. Зародышъ съ широкими, спирально-свернутыми сѣмядолями. Растущая на островѣ Сокотра Punica protopunica Balt. fil. считается основною формою вида. Кромѣ дерева съ красными цвѣтками, на Явѣ встрѣчаются еще двѣ разновидности съ бѣлыми и черными цвѣтками. Бѣлая разновидность цѣнится яванцами, какъ болѣе дѣйствительная (de Vrij, Rep. de pharm. 1891, 108).

Рис. 121. Punica Granatum L. 1. Цвѣтущая вѣтвь, 2. поперечный разрѣзъ цвѣтка, 3. сѣмя, 4. зародышъ, 5. поперечный разрѣзъ завязи въ верхней трети, 6. тоже въ нижней трети, 7. поперечный разрѣзъ сѣмени, 8. продольный разрѣзъ плода (по Karsten'у).

Употребляется сушеная кора ствола, вѣтвей и корня дикорастущаго гранатнаго дерева. Предписанная многими фармакопеями кора однихъ корней (Cortex Radicis Granati) рѣдко встрѣчается въ торговлѣ. Все, что предлагается подъ этимъ названіемъ, ничто иное, какъ кора ствола и вѣтвей, можетъ быть, съ незначительною примѣсью коры корня, слѣдовательно, продуктъ, оффицинальный по нашей фармакопеѣ.

Хотя старое преданіе, будто кора корня отличается болѣе энер-

гичнымъ дѣйствіемъ, не лишено, повидимому, основанія, но въ виду того, что полученіе послѣдней связано съ большими затрудненіями, такъ какъ при этомъ требуется уничтоженіе всего дерева, то всѣ новѣйшіе фармакопеи допускаютъ употребленіе коры ствола и вѣтвей. Наша фармакопея требуетъ, сверхъ того, кору дико-растущаго дерева.—Кора поступаетъ въ торговлю изъ Алжира, южной Франціи, Португаліи и съ Явы.

Описаніе. Корка ствола, вѣтвей и корня гранатника образуетъ неправильно-свернутые, трубчатые или желобоватые, изогнутые, твердые и плотные куски, длиною до 10 cm. и толщиною до 3 mm. (рис. 122). Наружная поверхность сѣро-желтая, бугристая и неровная. Корка ствола снабжена лишь кое-гдѣ пробковыми полосками, между тѣмъ какъ корка

Рис. 122. Кора Punica Granatum L.

Рис. 123. Поперечный разрѣзъ коры Punica Granatum L. (m) сердцевинные лучи; (b) лубяные лучи; (s) каменистыя клѣтки; (x) клѣтки съ друзами щавелевокислой извести; (a) крахмалоносныя клѣтки.

корня покрыта послѣдними гораздо обильнѣе, сверхъ того, отличается болѣе бурымъ цвѣтомъ. Корка ствола и вѣтвей покрыта обыкновенно лишаями, которые никогда не встрѣчаются на корневой корѣ. Болѣе крупные изъ этихъ лишаевъ обыкновенно удаляются при изготовленіи товара, такъ что остаются только мелкіе черные Graphideae: Arthonia astroidea var. anastomosans Hepp, Arthonia punctiformis Acharius и Arthopyrenia atomaria Müller. Чаще всего встрѣчается первая, лучистовѣтвистая форма. Плодоношенія лишаевъ этихъ (Apothecia) отлично видны подъ лупою.—Внутренняя поверхность корки гладкая, продольно-бороздчатая, желтобурая, въ известковой водѣ принимающая красивый желтый цвѣтъ.—Корка ствола отличается еще тѣмъ, что послѣ соскабливанія наружныхъ частей ея обнаруживается зеленая паренхима, содержащая хлорофиллъ, если корка не слишкомъ стара.

При взбалтываніи порошка корки съ 100 ч. воды, черезъ часъ получается желтоватый настой, въ которомъ отъ известковой воды выдѣляются красныя хлопья. — Въ этомъ же настоѣ растворъ хлорнаго желѣза (1 : 100) производитъ синее окрашиваніе.

Микроскопическое строеніе очень характерно: пробковый слой образуется изъ неправильно-слоистыхъ, тонкостѣнныхъ и односторонне-утолщенныхъ клѣтокъ. Средняя кора слабо развита, она содержитъ со стороны луба одиночныя, до 0,3 mm. въ поперечникѣ, каменистыя клѣтки-склерэиды, съ неправильными, округленными очертаніями. Лубъ прорѣзанъ 1—2 рядными сердцевинными лучами, не расширяющимися кнаружи и заключающими между собою узкіе лубяные лучи, состоящіе изъ мѣняющихся довольно равномѣрно слоевъ клѣтокъ, содержащихъ друзы щавелевокислой извести и крахмалъ. Такимъ образомъ получается довольно правильный рисунокъ, ясно видимый уже подъ лупою. Кромѣ щавелевокислой извести и крахмала при помощи

микроскопа замѣчаются въ корѣ отложенія дубильнаго вещества, по Vogl'ю, обильнѣе въ корѣ корня, чѣмъ въ корѣ вѣтвей и ствола.

Составныя части. Наиболѣе важныя и дѣйствующія части гранатовой коры представляютъ нѣкоторые алкалоиды. Stoeder опредѣлилъ общее количество послѣднихъ въ видѣ HCl-солей: a) въ тонкихъ трубкахъ коры вѣтвей и ствола въ 0,612%, b) въ сухомъ спиртномъ экстрактѣ коры подъ a) въ 1,810%, c) въ корѣ ствола и вѣтвей средней толщины въ 0,350%, d) въ корѣ толстыхъ вѣтвей и ствола въ 0,498%, e) въ толстой корневой корѣ изъ южной Европы въ 1,010%, f) въ сухомъ спиртномъ экстрактѣ изъ e) въ 2,357%, g) въ оскабленной корневой корѣ изъ Явы 1,326%, h) въ сухомъ спиртномъ экстрактѣ изъ g) въ 4,050%, i) въ корѣ, добровольно отпавшей отъ сухихъ толстыхъ корней въ 1,240%, k) въ мелкихъ стружкахъ древесины изъ i) въ 0,218%, l) въ сухомъ спиртномъ экстрактѣ, приготовленномъ на Явѣ въ 3,546%. Въ послѣднее время Stoeder изслѣдовалъ кромѣ краснаго, еще двѣ другія разновидности гранатника на Явѣ, съ бѣлыми и черными цвѣтами и нашелъ въ корневой корѣ разновидности съ бѣлыми цвѣтами 3,750% HCl-алкалоидовъ, съ черными цвѣтами — 1,710% HCl-алкалоидовъ и съ красными цвѣтами 2,430% HCl-алкалоидовъ. (Изъ Beckurts, Jahresb. d. Pharm. 25. Jahrg. стр. 114).

Tanret нашелъ въ корневой корѣ гранатника 4 алкалоида: пеллетьеринъ $C_8H_{15}NO$, жидкій, точка кипѣнія 195°, уд. вѣсъ 0,988 при 0°, растворимый въ спиртѣ, эѳирѣ, хлороформѣ, 20 ч. воды, вправовращающій. Онъ считается главною причиною дѣйствія гранатовой коры. Метилпеллетьеринъ $C_{18}H_{31}N_2O_2$, жидкій, т. кипѣнія 215°, растворяется въ 25 ч. воды, въ спиртѣ, эѳирѣ, хлороформѣ. Псеводопеллетьеринъ $C_9H_{15}NO + 2H_2O$, призматическіе кристаллы, т. плавленія 246°, легко растворимый въ водѣ, спиртѣ, эѳирѣ, хлороформѣ. Изопеллетьеринъ одинаковаго съ пеллетьериномъ состава и свойства, оптически недѣятеленъ.

Для полученія алкалоидовъ порошкованную кору обработываютъ извѣстковымъ молокомъ, полученную жидкость взбалтываютъ съ хлороформомъ и послѣдній съ кислотами. Изъ раствора выдѣляются, послѣ прибавленія двууглекислаго натра въ избыткѣ, псевдопеллетьеринъ и метилпеллетьеринъ, которые удаляются изъ жидкости помощью хлороформа, превращаются въ сѣрнокислыя соли и отдѣляются другъ отъ друга фракціонированнымъ осажденіемъ. Метилпеллетьеринъ осаждается первымъ. — Изъ оставшагося выше маточнаго раствора выдѣляютъ два другихъ алкалоида посредствомъ раствора ѣдкаго кали и хлороформа и взбалтываютъ хлороформовый растворъ разведенною сѣрною кислотою. Сѣрнокислый растворъ выпаривается и смѣсь двухъ солей подвергается дѣйствію воздуха, сѣрнокислая соль изопеллетьерина расплывается, сѣрнокислая соль пеллетьерина болѣе постоянна.

Rembald получилъ изъ корневой коры гранато-дубильную кислоту, въ видѣ аморфной, зеленовато-желтой массы, нерастворимую въ спиртѣ и эѳирѣ; она возстановляетъ растворъ Фелинга, растворъ серебра, осаждается растворомъ клея, распадается съ кислотами на эллаговую кислоту и сахаръ. Rembald даетъ этой кислотѣ формулу $C_{20}H_{16}O_{13}$. Рядомъ съ нею онъ нашелъ еще другую дубильную кислоту, можетъ быть идентичную съ орѣшко-дубильною кислотою. (Wackenroder нашелъ 22% дубильной кислоты, Jshikawa 20%). Flückiger и Hager приводятъ еще, какъ составную часть, маннитъ, который Reeb не могъ найти. Wackenroder нашелъ

14,3% золы, Flückiger въ сухой корѣ ствола 16,73%, наша фармакопея приводитъ 16% золы. Зола содержитъ хлористыя, углекислыя, сѣрнокислыя и фосфорнокислыя соли натрія, калія, кальція, желѣза и алюминія. Найденные Landerer'омъ гранатинъ и Righini'емъ пуницинъ еще нуждаются въ подтвержденіи.

Подмѣси и фальсификація. Къ корѣ гранатника могутъ иногда быть примѣшаны корневыя коры Berberis vulgaris L., Buxus sempervirens L. и Morus nigra L., имѣющія, впрочемъ, мало сходства съ гранатовою корою и лишенныя, главнымъ образомъ, выше описаннаго характернаго строенія. Предписанное фармакопеею испытаніе воднаго настоя известковою водою и хлорнымъ желѣзомъ (см. описаніе) имѣетъ цѣлью опредѣлить присутствіе дубильной кислоты.

Сохраненіе. Такъ какъ алкалоидъ (пеллетьеринъ) представляетъ летучее вещество, то предполагаютъ, что корка требуетъ особенно тщательнаго и не очень продолжительнаго сохраненія. E. Aweng (Pharm. Ztg. 1890. 35. 447), изслѣдовавшій свѣжій и долго лежавшій сорта, нашелъ, что старая корка едва содержитъ слѣды алкалоида и въ виду этого лишена всякаго дѣйствія. Хотя можно полагать, что алкалоидъ находится въ корѣ въ видѣ довольно постоянной дубильнокислой соли, но все-таки не будетъ лишнимъ сохранять гранатовую корку въ хорошо закупоренныхъ ящикахъ, на не очень продолжительное время.

Примѣненіе. Кора гранатника употребляется съ давнихъ поръ, какъ вѣрное и распространенное средство противъ ленточной глисты (см. исторію). Hager предлагаетъ слѣдующій составъ: Rp. Cort. Granati gr. plv. 60 g., superfunde Aq. destill. 400 g., Spirit. 300 g. Digere per diem unum et exprimendo cola. Colaturae evaporando ad 400 g., redactae adde emulgendo Olei Ricini 30,0 et Gummi Mimosae 15,0. DS. Въ продолженіе часа на 2 пріема. Затѣмъ средство можно рекомендовать въ видѣ флуидъ-экстракта. — Особенно хорошее дѣйствіе получается, будто-бы при употребленіи спиртнаго экстракта вмѣстѣ съ Extr. Filicis.

---

157. Cortex Quercus.

Дубовая кора. Eichenrinde. Ecorce de chêne. Oak bark.

Исторія. Уже Діоскоридъ примѣнялъ отваръ дубовой коры противъ кровохарканія и противъ колики. Въ позднѣйшія времена примѣненіе корки значительно отступаетъ передъ употребленіемъ дубовыхъ желудей и дубильныхъ орѣшковъ.

Происхожденіе и описаніе. Quercus Robur L. (со своими 3 разновидностями, считаемыми нѣкоторыми ботаниками за настоящіе виды: Quercus pedunculata Ehrhart, Quercus sessiliflora Smith и болѣе южною Quercus pubescens Willdenow) доставляетъ дубовую корку. Употребляется сушеная кора, собранная весною со ствола молодыхъ деревьевъ или съ вѣтвей. Такая молодая кора представляется въ видѣ трубчатыхъ или желобоватыхъ кусковъ, длиною отъ 2 — 8 cm., въ діаметрѣ отъ 1 — 3 cm. и толщиною отъ 2—3 mm. Наружная поверхность кусковъ гладкая, свѣтло-бурая, какъ-бы серебристая; внутренняя—желтовато- или красновато-бурая, волок-

нистая. Изломъ коры съ наружной поверхности гладкій, а съ внутренней — волокнистый. На поперечномъ разрѣзѣ у молодой коры виденъ тонкій, бурый или зеленоватый внутри пробковый слой, а подъ нимъ въ бурой ткани большое число бѣлыхъ точекъ.

Запахъ свѣжей коры исчезаетъ при высушиваніи и появляется вновь при намачиваніи ея въ водѣ. Вкусъ сильно-вяжущій. — Водный настой (1 : 100), отъ прибавленія раствора хлорнаго желѣза (1 : 100) окрашивается въ черно-синій цвѣтъ. Содержитъ около 15% дубильнаго вещества.

Подъ микроскопомъ, на тонкихъ поперечныхъ разрѣзахъ, видно слѣдующее: снаружи пробковый слой, состоящій изъ многихъ рядовъ плоскихъ клѣтокъ, частью содержащихъ бурое вещество (флобафенъ). Къ пробковому примыкаетъ тонкій колленхимный слой, за которымъ слѣдуетъ паренхима средней коры, содержащая, равно какъ и колленхима, хлорофиллъ. Въ паренхимѣ находятся группы лубяныхъ волоконъ и каменистыхъ клѣтокъ-склерэидъ, образующія ко внутренней корѣ смѣшанное, склеротическое кольцо. Сверхъ того многія клѣтки содержатъ друзы щавелевокислой извести. Лубъ раздѣленъ 1—2 рядными сердцевинными лучами, съ радіально вытянутыми клѣтками и содержитъ лубяные лучи, состоящіе изъ перемежающихся слоевъ мягкаго луба и сильно утолщенныхъ лубяныхъ клѣтокъ, между которыми находятся каменистыя клѣтки, отдѣльно или небольшими группами. Въ старой корѣ, вслѣдствіе образованія пробковаго слоя, наружная и средняя коры иногда совершенно отдѣляются отъ лубянаго слоя и группы, образующія склеротическое кольцо, раздѣляются на отдѣльныя части. Главно содержимое тонкостѣнныхъ клѣтокъ состоитъ изъ зернышекъ дубильнаго и красящаго веществъ.

Составныя части. Дубовая кора содержитъ 4—6% золы, дубильную кислоту (по Hager'y, въ старой—отъ 5—10%, въ молодой корѣ 10—15%(фармакопея требуетъ около 15%), по Husemann-Hilger'y,— 12—20%), галловую кислоту, дубовую красноту, флобафены, кверцинъ, кверцитъ, пектиновыя вещества, левулинъ и проч.

Дубодубильная кислота $C_{17}H_{16}O_9$[1]) представляетъ въ чистомъ видѣ красновато-бѣлый порошокъ, который можетъ быть нагрѣваемъ безъ разложенія до 130°. При 130 — 140° получается, при выдѣленіи H_2O, ангидридъ $C_{34}H_{30}O_{17}$. Этотъ ангидридъ идентиченъ съ дубовымъ флобафеномъ. Послѣдній возстановляетъ растворъ Фелинга и даетъ при кипяченіи съ разведенною сѣрною кислотою дубовую красноту. Выше упомянутый, найденный Geiger'омъ кверцинъ представляетъ, по Husemann'y, нечистый кверцитъ. Послѣдній $C_6H_{12}O_5$, (5-атомный алкоголь=$C_6H_7(OH)_5$), образуетъ безцвѣтныя призмы, со сладкимъ вкусомъ, растворимыя въ водѣ и слабомъ спиртѣ, нерастворимыя въ жирѣ и холодномъ безводномъ спиртѣ. Присутствіе левулина въ дубовой корѣ доказалъ Etti въ 1826 г., который, кромѣ упомянутыхъ уже веществъ, въ ней нашелъ небольшое количество галловой кислоты, аморфную, зеленовато-бурую терпентинную смолу, аморфное горькое вещество, эллаговую кислоту и красное, аморфное красящее вещество. (См. также Acidum tannicum и описанный тамъ способъ опредѣленія дубильной кислоты въ дубовой корѣ).

Предписанная фармакопеею реакція съ хлорнымъ желѣзомъ (см. описаніе) имѣетъ цѣлью опредѣленіе присутствія дубодубильной кислоты.

---

[1]) По Böttinger'y = $C_{19}H_{16}O_{10}$ см. стр. 210.

Сохраненіе. Дубовая корка сохраняется въ изрѣзанномъ или порошкованномъ видѣ въ хорошо закупоренныхъ сосудахъ и защищенною отъ дѣйствія свѣта. Müntz и Schön показали, что дубовая кора, особенно подъ дѣйствіемъ свѣта и сырости, можетъ въ продолженіе 14—16 мѣсяцевъ потерять половину своей дубильной кислоты.

Примѣненіе. Кора употребляется, какъ дешевое вяжущее, внутрь въ отварахъ и наружно, какъ присыпка, для впрыскиваній, ваннъ и т. д.

158. Cortex Quillajae.

Мыльная кора. Seifenrinde. Panamarinde. Ecorce de Panama ou de Quillai.

Исторія. Въ Чили употребляютъ кору дерева Quillaj съ давнихъ поръ на мѣсто мыла. У насъ она стала извѣстною только въ послѣднее время, между тѣмъ какъ за-границею ею пользуются уже давно.

Происхожденіе. Мыльная кора получается отъ Quillaja Saponaria Molina, принадлежащаго къ сем. Rosaceae, подсем. Quillajeae, вѣчнозеленаго дерева съ толстыми, кожистыми листьями, мелкими, отпадающими прилистниками, верхушечными и пазушными кистевидными полузонтиками. Цвѣтки обоеполо-однодомные и двудомные. Дискъ сильно развитъ, 5-лопастный. Тычинокъ 10, расположенныхъ въ 2 ряда, плодъ 5-лучистый, раскрывающійся 2 створками, со многими длиннокрылатыми сѣменами. Растетъ въ Чили, Перу и Боливіи. Раньше мыльная кора поступала въ европейскую торговлю черезъ Панамскій перешеекъ, отсюда и названіе его „панамская кора“. Теперь она вывозится непосредственно изъ своей родины въ Европу, преимущественно въ Гамбургъ.

Рис. 124. Quillaja Saponaria Molina (по Engler-Prantl, Pflanzenfamilien).

Описаніе. Корка является въ торговлю въ видѣ плоскихъ или желобоватыхъ кусковъ, длиною до 1 метра, шириною до 1 dm. и толщиною до 1 cm. Другіе сорта продажнаго товара, какъ въ тонкихъ стружкахъ, такъ и въ видѣ опилокъ, слѣдовательно, фармакопеею не допускаются. Куски освобождены отъ твердой, вдоль растрескавшейся темнобурой перидермы. Лубяной слой очень волокнистый, полосатый, болѣе или менѣе свѣтлобурый или желтоватый (но не бѣловатый, какъ по описанію фармакопеи), на нижней поверхности, (которая въ общемъ

свѣтлѣе) ровный. Изломъ корки волокнистый. На поперечномъ разрѣзѣ видно, что вмѣстѣ съ пробковымъ слоемъ удалена и бо́льшая часть средней коры, такъ что продажный товаръ состоитъ изъ одного лубянаго слоя. На поперечномъ разрѣзѣ корка представляетъ характерную картину, имѣя видъ почти правильно четырехугольныхъ участковъ, такъ какъ болѣе темный толстостѣнный лубъ является пронизаннымъ прилыми слоями болѣе свѣтлыхъ, тангенціально вытянутыхъ клѣтокъ тонкостѣннаго луба и, болѣе свѣтлыхъ, сердцевинныхъ лучей. Если подобный разрѣзъ излома разсматривать въ проходящемъ свѣтѣ, то видно уже простымъ глазомъ, а еще лучше при помощи лупы, множество блестящихъ кристалликовъ щавелевоизвестковой соли. Что послѣдніе представляютъ собою призмы, какъ говоритъ фармакопея, можно различить, разумѣется, только подъ микроскопомъ или при помощи ужъ очень сильной лупы. Вкусъ корки острый, слизистый, раздражающій. Порошокъ коры вызываетъ сильное чиханіе. Отваръ ея сильно пѣнится.

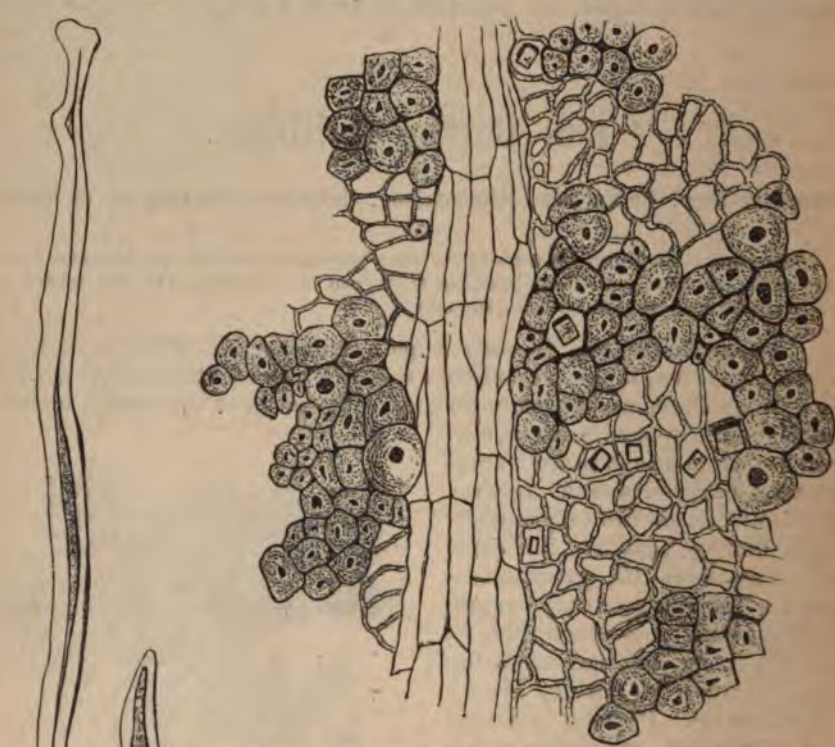


Рис. 126. Поперечный разрѣзъ черезъ Cort. Quillajae.

Рис. 125. Лубяныя волокна Cort. Quillajae.

Подъ микроскопомъ правильность участковъ луба уже менѣе ясна, чѣмъ подъ лупою. Лубяной слой состоитъ изъ объемистыхъ пучковъ лубяныхъ волоконъ, занимающихъ почти всю ширину лубянаго луча, между которыми мѣстами разсѣяны болѣе мелкіе волокнистые пучки. Лубяныя волокна имѣютъ въ длину не болѣе 1 mm., въ ширину отъ 0,025 — до 0,06 mm., они часто сильно утолщены, рѣдко снабжены

порами, извилисты и узловаты. Характерною особенностью ихъ слѣдуетъ считать, что они своими окончаніями или короткими развѣтвленіями часто втискиваются въ сосѣднюю паренхиму. Эта особенность, встрѣчающаяся даже довольно часто, можетъ считаться на столько характерною, что при опредѣленіи мыльной коры въ сильно измельченномъ состояніи, главнымъ образомъ на нее можетъ быть обращено вниманіе. Слоистость лубяныхъ волоконъ не очень ясно выражена (рис. 125).

Тонкостѣнный лубъ состоитъ изъ объемистыхъ клѣтокъ; въ лубяныхъ участкахъ, между сердцевинными лучами, менѣе богатыхъ волокнами, видно слоистое расположеніе паренхимы и ситовидныхъ трубокъ. Послѣднія одинаковой длины съ лубяными волокнами и снабжены простыми, горизонтальными или слабо наклоненными грубо-рѣшетчатыми перегородками. Клѣтки паренхимы тонкостѣнны и содержатъ безцвѣтныя, безформенныя, растворимыя въ водѣ массы. По Rosoll'ю (Dingler, polyt. Journ. 252, p. 224) содержимое этихъ паренхимныхъ клѣтокъ состоитъ изъ сапонина, оно растворяется въ концентрированной сѣрной кислотѣ желтымъ, затѣмъ ярко-краснымъ, наконецъ сине-фіолетовымъ цвѣтомъ. Иногда, особенно въ сосѣдствѣ волокнистыхъ пучковъ, паренхимныя клѣтки склеротизируются. Многія изъ клѣтокъ паренхимы содержатъ большіе (0,2 mm. длиною, 0,02 mm. толщиною) клиноромбическіе кристаллы щавелевоизвестковой соли. Количество послѣднихъ столь велико, что зола коры состоитъ почти исключительно изъ кристалловъ. Сердцевинные лучи 4 до 6 рядные, 2—3 раза выше ширины, отдѣльныя клѣтки радіально вытянуты, тонкостѣнны, никогда не склеротизируются и свободны отъ кристалловъ (рис. 126).

Сердцевинные лучи ясно видны подъ лупою на продольномъ разрѣзѣ, какъ свѣтлыя, ромбическія пластинки (рис. 127). На другое замѣчательное свойство въ строеніи мыльной коры указывалъ Alex. Braun (Verh. d. Bot. V. d. Prov. Brandenburg 1877). Если сдѣлать по направленію кнаружи во внутрь четыре послѣдовательныхъ продольныхъ разрѣза коры, то будетъ видно, что четыре лежащихъ одинъ подъ другимъ (въ смыслѣ радіуса) группы волоконъ коры расположены попеременно въ 2 различныхъ направленіяхъ, образующихъ между собою значительные углы. Расположенныя въ близкомъ къ вертикальному направленію волокна служатъ связью каждыхъ двухъ сосѣднихъ слоевъ. Подобное измѣненіе въ направленіи волоконъ до сихъ еще не было замѣчено ни въ одномъ другомъ случаѣ.

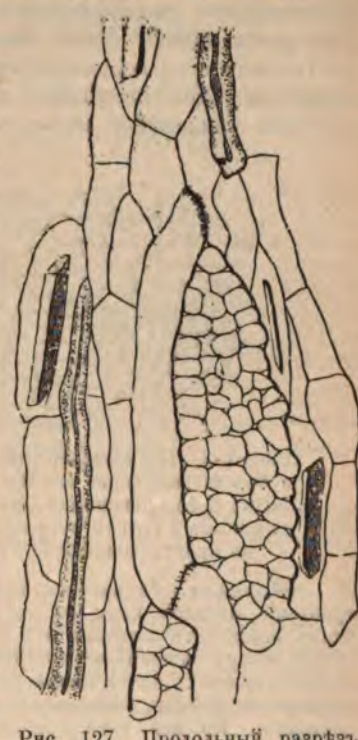


Рис. 127. Продольный разрѣзъ черезъ Cort. Quillajae. Видно 2 сердцевинныхъ луча и 1 ситовидная труба; въ 3 клѣткахъ кристаллы щавелевокислой извести.

Составныя части. Мыльная кора содержитъ очень незначительныя количества крахмала, протоплазматическое вещество, 9% сапонина (Christophsohn 1874). По Kobert'у, продажный сапонинъ, приготовляемый въ большинствѣ случаевъ изъ мыльной коры, не есть чистое химическое тѣло, а представляетъ какъ-бы смѣсь. Kobert различаетъ: сапонинъ, совершенно неядовитый, содержится въ продажномъ товарѣ въ различномъ количествѣ. 2) Лактозинъ, углеводородъ, также не ядовитъ. 3) Квиллайная кислота $C_{19}H_{30}O_{10}$, сильно ядовита. Она легко растворяется въ водѣ и холодномъ спиртѣ, не растворяется въ эѳирѣ и хлороформѣ, но растворяется въ хлороформѣ, содержащемъ спиртъ. Съ крѣпкою сѣрною кислотою она окрашивается въ темно-красный цвѣтъ. Фелинговъ растворъ ею возстановляется только послѣ кипяченія съ кислотами, причемъ квиллайная кислота расщепляется на

вправовращающую, не подвергающуюся броженію кислоту и на сапогенинъ; она, слѣдовательно, представляетъ глюкозидную кислоту. Изъ растворовъ она выдѣляется, какъ основною, такъ и нейтральною уксусносвинцовыми солями. Она осаждаетъ бѣлковыя вещества. Для приготовленія Kobert производитъ въ отварѣ коры осадокъ, посредствомъ нейтральной уксусносвинцовой соли. Свинцовый осадокъ разлагается сѣрною кислотою и сѣрнистымъ водородомъ, растворъ свободной квиллайной кислоты выпаривается почти до суха, затѣмъ извлекается горячимъ безводнымъ спиртомъ, спиртная вытяжка смѣшивается съ четвернымъ объемомъ хлороформа, причемъ постороннія бурыя массы совершенно выдѣляются, между тѣмъ, какъ изъ отфильтрованной отъ послѣднихъ жидкости квиллайная кислота осаждается въ видѣ хлопьевъ. Вслѣдствіе продолжительнаго и повторнаго нагрѣванія квиллайной кислоты съ баритовымъ растворомъ она лишается ядовитости. По этой и по другимъ причинамъ Kobert склоненъ къ тому предположенію, что сапонинъ представляетъ неядовитую модификацію квиллайной кислоты. 4) Сапотоксинъ, также ядовитый, Kobert получилъ изъ квиллайнокислаго свинцоваго осадка, осажденіемъ посредствомъ основной уксусносвинцовой соли. Сапотоксинъ имѣетъ нейтральную реакцію, растворяется въ горячемъ безводномъ спиртѣ и не осаждаетъ бѣлковыхъ веществъ. Два послѣднія вещества обусловливаютъ терапевтическое дѣйствіе квиллайной коры.

Рис. 128. Поперечный разрѣзъ черезъ лубъ мыльнаго корня изъ Маракаибо. Видно 2 сердцевинныхъ луча и рядомъ съ однимъ 2 группы лубяныхъ волоконъ съ кристаллоносными клѣтками.

Рис. 129. Мыльная кора изъ Маракаибо. Поперечный разрѣзъ черезъ среднюю кору.

Подмѣси. Фармакопея предписываетъ употребленіе мыльной коры въ крупныхъ кускахъ и этимъ избавляетъ аптекаря отъ непріятностей получить товаръ съ примѣсью постороннихъ веществъ, присутствующихъ почти всегда въ товарѣ, употребляемомъ въ техникѣ, обыкновенно въ измельченномъ состояніи. Но все таки требуется изслѣдованіе товара, и преимущественно поперечнаго разрѣза, посредствомъ лупы. Лѣтъ 5—6 тому назадъ появилась въ торговлѣ мыльная кора изъ Маракаибо, взамѣнъ иногда рѣдкой и дорогой настоящей мыльной коры. Названная кора содержитъ значительно менѣе дѣйствующихъ началъ, чѣмъ настоящая кора, отъ которой она мало отличается своимъ внѣшнимъ видомъ. Она состоитъ изъ плоскихъ или слегка желобоватыхъ кусковъ, около 5 — 6 mm. толщиною. Наружная поверхность ея покрыта тонкою, бѣловатою пробкою; въ мѣстахъ, гдѣ послѣдняя стерлась, кора имѣетъ краснобурый цвѣтъ. На поперечномъ разрѣзѣ и на тонко-полосатой внутренней поверхности она является желтою. Квадратные участки въ лубяномъ слоѣ отсутствуютъ, подъ лупою послѣдній является равномѣрно желтымъ. Подъ микроскопомъ

видно, что наружная и средняя коры равномѣрно пропизаны каменистыми клѣтками Волокнистые пучки луба мелки, у отдѣльныхъ волоконъ различается ясная слоистость. Сердцевинные лучи 2—3 рядные, въ радіально вытянутыхъ клѣткахъ у нихъ видны небольшія друзы щавелевоизвестковой соли.

Примѣненіе. Мыльная кора находитъ обширное примѣненіе для мытья, особенно окрашенныхъ тканей; въ этомъ отношеніи она почти совершенно вытѣснила мыльный корень и мыльныя ягоды (Sapindus saponaria). Она употребляется преимущественно въ тѣхъ случаяхъ, когда краски не переносятъ щелочную реакцію растворовъ мыла. Для мытья употребляютъ также экстрактъ коры, панаминъ, и спиртную тинктуру. Водный растворъ коры служитъ превосходнымъ средствомъ для чистки старыхъ масляныхъ картинъ.

Въ медицинѣ корка употребляется какъ средство наружное для мытья головы и въ сыпныхъ процессахъ. — Внутрь она была предложена въ послѣднее время Kobert'омъ вмѣсто сенеги, такъ какъ она, будто переносится лучше послѣдней. Употребляется въ формѣ декокта: 5 g.: 200 g. Какъ уже было упомянуто, дѣйствіе ея основывается на присутствіи квиллайной кислоты и сапотоксина.

---

159. Cortex Rhamni Frangulae.

Cortex Frangulae s. Alni nigrae. Кора крушины. Faulbaumrinde. Ecorce d'aune. Ecorce de bourdaine noir. Black alder bark. Dog wood.

Исторія. Кору крушины употребляли въ Италіи уже въ началѣ 14 столѣтія подъ названіемъ Cortex Avorni. Голландскіе врачи ее прописывали въ 16 столѣтіи, такъ Dodonaeus, лейбъ-медикъ Максимиліана II и Рудольфа II.— Примѣненіе крушинной коры стало распространяться только стараніями Gumprecht'a въ Гамбургѣ въ 1843 г., послѣ того, какъ врачи въ 17 и 18 столѣтіяхъ ее рекомендовали и описывали какъ Rhabarberum plebejorum, Alnus nigra baccifera и, по отношенію къ свѣжей корѣ, какъ Arbor foetida.

Аптекарь Selle замѣтилъ впервые въ 30-тыхъ годахъ текущаго столѣтія, что свѣжая кора производитъ рвоту.

Происхожденіе. Употребляется сушеная кора, собранная весною со ствола и вѣтвей молодыхъ кустарниковъ — крушины, Rhamnus Frangula L.

Принадлежащее къ сем. Rhamnaceae растеніе распространено по всей Европѣ и простирается отъ сѣверной Африки и средней Азіи до сѣвернаго полярнаго пояса.

Кустарникъ, достигающій до 6 метровъ вышины, растетъ на сырыхъ мѣстахъ; онъ имѣетъ мелкіе, обоеполые, зеленоватые цвѣки, съ полунижнею завязью и 4-, рѣже 5-лопастною чашечкою, 4—5 лепестками и тычинками. Плодъ — костянка, вначалѣ красный, затѣмъ становится чернымъ. Листья эллиптическіе, цѣльнокрайніе или съ мелкими зубчиками, на лишенныхъ шиповъ, вѣтвяхъ.

Описаніе. Оффицинальная кора представляетъ одиночныя трубки или желобки, длиною до 30 cm., разной ширины и толщиною до $1^1/_2$ mm. Она покрыта сѣровато-бурымъ, или сѣровато-чернымъ пробковымъ слоемъ, со свѣтло-бурыми пятнами. Буроватымъ цвѣтомъ отличается молодая кора, черноватымъ — болѣе старая. Наружная поверхность коры содержитъ обыкновенно многочисленныя чечевички (Lenticellae), яснѣе всего показывающіяся на молодой корѣ. На болѣе старой корѣ

чечевички эти образуютъ, на темномъ фонѣ коры свѣтлыя поперечныя возвышенія, длиною значительно превышающія толщину. На старыхъ коркахъ чечевички совершенно отсутствуютъ и пробковый слой снабженъ болѣе или менѣе крупными, продольными морщинками (рис. 130).

Рис. 130. Cort. Rhamni Frangulae.

Подъ пробковымъ слоемъ кора окрашена въ красивый, кармазинно-красный цвѣтъ, находящимся въ клѣткахъ перидермы красящимъ веществомъ. Подъ этимъ окрашеннымъ слоемъ находится зеленоватая паренхима коры.

Внутренняя поверхность коры имѣетъ буро-красный цвѣтъ у старыхъ кусковъ, у молодыхъ — желтовато-бурый или почти лимонно-желтый.

Изломъ неровный, желтый, волокнисто-занозистый. — Вкусъ просушенной корки слабо-горьковатый, острый, запахъ также слабый и своеобразный; свѣжая кора обладаетъ непріятнымъ запахомъ и противнымъ вкусомъ. — При намачиваніи корки известковою водою или другими щелочами, внутренняя поверхность окрашивается въ кроваво-красный цвѣтъ, что зависитъ отъ дѣйствія упомянутыхъ реактивовъ на желтое вещество, находящееся преимущественно въ сердцевинныхъ лучахъ.

Рис. 131. Поперечный разрѣзъ Cort. Rhamni Frangulae: (a) пробка, (b) колленхима, (c) межклѣточныя пространства, содержащія слизь, (d) первичныя лубяныя волокна, (e) группы вторичныхъ лубяныхъ волоконъ, окруженныя клѣтками, содержащими кристаллы, (f) сердцевинные лучи.

Впрочемъ, приведенную фармакопеею цвѣтовую реакцію раздѣляютъ съ крушиною и другіе виды Rhamnus, такъ Rhamnus cathartica и Cascara Sagrada (см. № 160).

Отваръ даетъ съ желѣзными солями темно-бурое окрашиваніе, въ противоположность ольхѣ, т. е. видамъ Alnus, окрашивающимся въ черный цвѣтъ, и корѣ Prunus Padus, вовсе не окрашивающейся. Кора у Rhamnus cathartica даетъ осадокъ, очень похожій на осадокъ изъ крушинной коры.

На поперечномъ разрѣзѣ корки виденъ красновато-бурый пробковый слой, состоящій приблизительно изъ 10 рядовъ клѣтокъ. Затѣмъ слѣдуетъ слой паренхимы коры, переферическіе ряды котораго имѣютъ характеръ колленхимы.

Внутренняя часть корки пронизана узкими, состоящими изъ 1—3 рядовъ клѣтокъ, сердцевинными лучами, клѣтки которыхъ вытянуты радіально и наполнены желтымъ содержимымъ.

Въ корѣ разсѣяны группы лубяныхъ волоконъ, окруженныя кристаллоносными клѣтками. (Относительно строенія см. также объясненіе къ рис. 131).

Составныя части. Химія крушинной коры доведена до опредѣленныхъ результатовъ только въ самое послѣднее время.

Кора содержитъ, согласно послѣднимъ работамъ, принадлежащій къ глюкозидамъ франгулинъ, соотвѣтствующій рамноксантину и аворнину старыхъ авторовъ.

При расщепленіи франгулинъ распадается на сахаръ — рамнодульцитъ и на франгулиновую кислоту, соотвѣтствующую аворниновой и рамноксантиновой кислотамъ другихъ изслѣдователей.

По изслѣдованіямъ Liebermann и Waldstein'a, въ послѣднее время провѣреннымъ Schwaab'омъ, франгулиновая кислота представляетъ изомерное соединеніе триоксиметилантрахинона и соотвѣтствуетъ эмодину ревеня.

Расщепленіе происходитъ по слѣдующей формулѣ:

$$\underset{\text{франгулинъ}}{C_{21}H_{20}O_9} + H_2O = \underset{\text{эмодинъ}}{C_{15}H_{10}O_5} + \underset{\text{рамнодульцитъ.}}{C_6H_{12}O_5}$$

Свѣжая кора не содержитъ франгулина, отчего и зависитъ отсутствіе у нея дѣйствія. Франгулинъ образуется только при сохраненіи коры. Причина тошнотворнаго дѣйствія свѣжей коры, отсутствующаго у старой, еще неизвѣстна.

Франгулинъ кристаллизуется изъ эѳирнаго раствора въ желтыхъ кристаллахъ, принимающихъ со щелочами красный цвѣтъ. Эмодинъ находится въ корѣ въ количествѣ 0,1%, франгулинъ — 0,04%.

Кромѣ приведенныхъ, Кубли нашелъ еще вещество, которое онъ назвалъ франгуловою кислотою. Въ какомъ отношеніи послѣдняя находится съ выше описанными веществами, еще не доказано.

Франгуловая кислота обладаетъ дѣйствіемъ цѣльной коры, изъ чего слѣдуетъ, что кислота должна играть не маловажную роль при совмѣстномъ дѣйствіи составныхъ частей крушинной коры.

Подмѣси. Случайно или преднамѣренно могутъ быть примѣшаны къ крушинной корѣ коры слѣдующихъ растеній.

1. Кора черной ольхи: Alnus glutinosa Gaertn. Бурая и гладкая; при соскабливаніи пробковаго слоя не показывается (ровно какъ у всѣхъ другихъ подмѣсей) красный, а просто желто-бурый слой.

Чечевички пробки круглы, въ видѣ точекъ, не продолговаты, одиночны. Изломъ не волокнистый, и вся кора вообще тоньше. Микроскопически она отличается существованіемъ склеротическаго кольца въ средней корѣ, состоящаго изъ лубяныхъ волоконъ и каменистыхъ клѣтокъ.

2. Кора сѣрой ольхи, Alnus incana DC. похожа на предъидущую.

3. Кора Rhamnus cathartica L. Послѣднюю трудно смѣшивать съ крушинною корою, такъ какъ она отличается блестящею, бурокрасною поверхностью и на изломѣ показываетъ длинныя, желтыя волокна. Послѣднія имѣютъ въ длину до 5 mm и легко отдѣляются отъ внутренней стороны коры.

Чечевички пробки одиночныя; анатомическое строеніе коры мало отличается отъ строенія крушинной коры. Вслѣдствіе колючекъ на вѣтвяхъ кора получается въ менѣе длинныхъ кускахъ, чѣмъ крушинная кора.

4. Кора Prunus Padus L. (черемуха) имѣетъ круглыя, сѣровато-желтыя и желтовато-сѣрыя чечевички, съ мелкими, бѣлыми лубяными волокнами на изломѣ. Въ анатомическомъ отношеніи она отличается отъ крушинной коры расширенными кнаружи сердцевинными лучами. Въ свѣжемъ видѣ она напоминаетъ своимъ запахомъ горькія миндали. Содержитъ амигдалинъ.

5. Кора сѣвероамериканской крушины, Rhamnus Purshiana DC. (см. № 160).

При изслѣдованіи корки послѣднюю смачиваютъ водою, просвѣтляютъ разрѣзы помощью раствора ѣдкаго кали, промываютъ водою и погружаютъ въ глицеринъ.

При обработкѣ разрѣзовъ ѣдкимъ кали окрашиваются краснымъ цвѣтомъ преимущественно сердцевинные лучи.

Сохраненіе. По многочисленнымъ сообщеніямъ свѣжая кора легко вызываетъ рвоту, рѣзь въ желудкѣ и сильный поносъ. Кора,

лежавшая года два въ сухомъ мѣстѣ, лишена выше указанныхъ свойствъ, въ виду чего аптекарь, не знакомый со свойствами крушинной коры, не пріобрѣтенной имъ собственно въ свѣжемъ видѣ, долженъ отпускать товаръ не раньше, чѣмъ послѣ годоваго сохраненія.

Примѣненіе. Дешевое, легкое слабительное, съ успѣхомъ замѣняющее сенну. Въ фармакопею помѣщены сухой и флуидъ-экстракты.

---

*160. Cortex Rhamni Purshianae.

Cascara Sagrada. Кора Сѣверо-Американской крушины. Каскара Саграда. Amerikanische Faulbaumrinde. Sacred bark.

Исторія. Кора сѣверо-американской крушины была введена въ медицинское употребленіе въ Европѣ лѣтъ 12 тому назадъ, извѣстною американскою фирмою Parke, Davis u Co, между тѣмъ какъ американскими врачами она давно цѣнится, какъ легкое слабительное, въ видѣ флуидъ-экстракта.

Происхожденіе. Употребляется сухая корка ствола и вѣтвей американской крушины Rhamnus Purshiana DC. (Rhamnus alnifolia Pursh.), сем. Rhamnaceae. Растеніе распространено въ видѣ кустарника или небольшаго дерева по всей сѣверной Америкѣ и образуетъ различныя разновидности, такъ напр. Rhamnus californica, которая нѣкоторыми даже считается за производящее растеніе оффициальной коры.

Описаніе. Каскара Саграда представляется въ видѣ трубокъ или желобоватыхъ кусковъ различной длины (около 12 cm.) и ширины (до 2 cm.), толщиною въ нѣсколько миллиметровъ (до 5 mm.). Наружная поверхность корки почти гладкая, бурая или сѣровато-бурая, иногда пятнистая отъ приставшихъ лишаевъ (сѣроватая съ черными точками). Внутренняя поверхность буроватая, съ желтоватымъ или чернымъ оттѣнкомъ, почти гладкая, съ тонкими продольными полосками. Кора удобо-ломкая, изломъ нѣсколько волокнистый, даже почти гладкій. Запаха нѣтъ; вкусъ, при жеваніи, горькій, похожій на вкусъ сабура.— Водный отваръ коры, отъ прибавленія ѣдкаго кали, окрашивается въ темно-красный цвѣтъ.

Приведенные здѣсь характеристичные признаки Каскары Саграды все таки не даютъ возможности, отличить послѣднюю отъ коры нашей крушины, особенно въ изрѣзанномъ видѣ. Разница наблюдается только при разсматриваніи подъ микроскопомъ, хотя даже въ микроскопическомъ строеніи между двумя корами, какъ принадлежащими къ двумъ близкимъ между собою видамъ одного рода имѣется много общаго.

J. Moeller (Pharm. Post. 1890 p. 237) даетъ слѣдующее сравнительное отличіе микроскопическаго строенія двухъ корокъ, отъ Rhamnus Frangula и Rhamnus Purshiana. Верхній пробковый слой состоитъ у обѣихъ изъ мелкихъ, плоскихъ, довольно толстостѣнныхъ, но не склезированныхъ клѣтокъ, наполненныхъ въ болѣе старыхъ слояхъ пробки бурокрасною массою. Молодыя, еще живыя клѣтки пробки содержатъ кровянокрасную массу. Колленхиматическая первичная кора содержитъ многочисленныя камерныя клѣтки. Пучки лубяныхъ волоконъ первичной коры находится въ значительномъ разстояніи другъ отъ друга и окружены упомяну-

тыми камерными клѣтками съ мелкими клиноромбическими кристалликами щавелевокислой извести. Въ первичной корѣ Каскары Саграды часто встрѣчаются довольно значительныя гнѣзда сильно утолщенныхъ каменистыхъ клѣтокъ (рис. 132, st.), всегда отсутствующихъ въ крушинѣ обыкновенной Эти каменистыя клѣтки окрашены въ желтый цвѣтъ и окружены одиночными кристаллами щавелевокислой извести. Они находятся также и въ сердцевинныхъ лучахъ.

На поперечномъ разрѣзѣ видны во внутренней корѣ, уже подъ лупою, мелкіе, не очень ясно выраженные квадратики. У Каскары замѣтны многочисленные сердцевинные лучи уже невооруженнымъ глазомъ, такъ какъ лучи эти имѣютъ въ ширину по 2, 3 или 5 рядовъ клѣтокъ, между тѣмъ какъ у крушины сердцевинные лучи состоятъ только изъ 1 до 3 рядовъ клѣтокъ. Сѣтчатый видъ микроскопической картины получается отъ того, что тангенціально расположенные пучки лубяныхъ волоконъ (b) пересѣкаются подъ правый уголъ сердцевинными лучами (m). Слои утолщенія лубя-

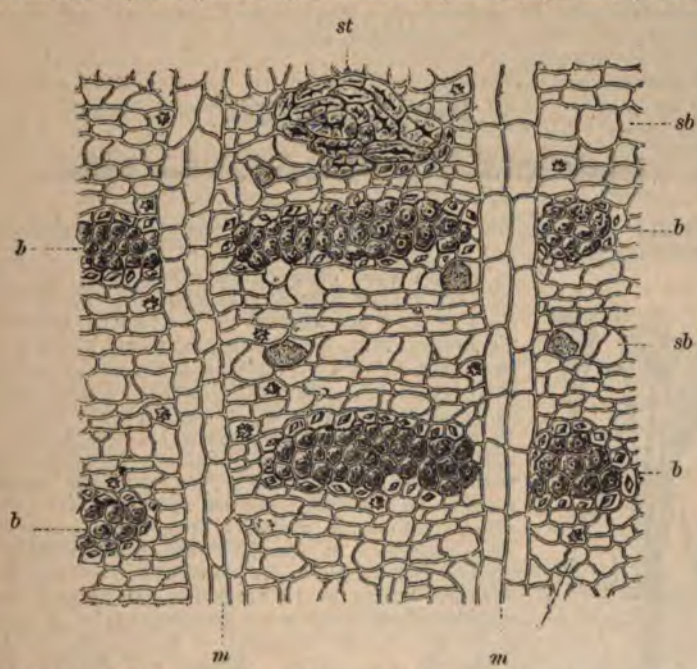


Рис. 132. Cort. Rhamni Purshianae. Часть поперечнаго разрѣза изъ внутренней коры: (st) группа каменистыхъ клѣтокъ, (m) сердцевинные лучи, (b) пучки лубяныхъ волоконъ, (sb) ситовидныя трубки. Увел. въ $^{200}/_{1}$. (По Vogl'ю).

ныхъ волоконъ почти безцвѣтны въ крушинной корѣ, въ корѣ Каскары они окрашены въ желтый цвѣтъ; подъ дѣйствіемъ ѣдкаго кали и первые принимаютъ интенсивно желтую окраску. Наконецъ, у Каскары особенно хорошо видна слоистость ситовидныхъ трубокъ (sb), со слоями лубяной паренхимы, потому что полость ситовидныхъ трубокъ значительно шире полости паренхимныхъ клѣтокъ.

Всѣ паренхимныя клѣтки, свободныя отъ кристалловъ, слѣдовательно и клѣтки сердцевинныхъ лучей, содержатъ безформенную, желтовато-зеленую (Frangula), или бурую (Purshiana) массу, немного растворяющуюся въ холодной водѣ, легче—въ спиртѣ, желтымъ цвѣтомъ, и не дающую реакціи на дубильную кислоту. Въ щелочахъ это вещество легко растворяется роскошнымъ пурпуровымъ цвѣтомъ. — Приведенные здѣсь характеристичные признаки даютъ возможность различить обѣ коры, даже въ порошкованномъ видѣ. Каскара Саграда отличается своими каменистыми клѣтками, желтыми пучками лубяныхъ волоконъ и широкими сердцевинными лучами. При изслѣдованіи въ водѣ не должны встрѣчаться безцвѣтные пучки волоконъ; содержимое паренхимныхъ клѣтокъ имѣетъ бурый цвѣтъ. Въ порошкѣ крушины не должны находиться каменистыя клѣтки, содержимое паренхимныхъ клѣтокъ имѣетъ цвѣтъ хлорофилла. (См. также Cortex Rhamni Frangulae № 159).

Составныя части. A. Prescott (1879) приводитъ какъ составныя части Каскары Саграды три смолы (бурую, красную, желтую), кристаллическое вещество, дубильное вещество, жирное и летучее масла, крахмалъ и проч. Wenzell (1886) получилъ изъ коры кристаллизуемое глюкозидное вещество, темно-оранжеваго цвѣта, которое, по Schwabe (1888), не есть глюкозидъ, а представляется одинаковымъ съ полученнымъ имъ изъ коры эмодиномъ. Leprince (1893) выдѣлилъ алкалоидъ, формулу котораго онъ опредѣляетъ въ $C_{12}H_{10}O_5$. Подробное химическое изслѣдованіе коры еще впереди.

Примѣненіе. Употребляется, какъ слабительное, въ видѣ флундъ-экстракта.

161. Crocus.

Stigmata Croci. Crocum. Шафранъ. Safran. Saffron.

Исторія. Въ медицинѣ шафранъ примѣняется уже съ древнѣйшихъ временъ, о немъ упоминается въ „папирусѣ Эберса“ (въ 16 столѣтіи до Р. Хр.), но въ древніе вѣка было болѣе значительно его примѣненіе въ видѣ краски и какъ пряность. Въ Пѣснѣ пѣсней Саломона онъ называется Karkôm, отъ этого названіе происходитъ, по всей вѣроятности, греческое κρόκος и латинское crocum. Названіе шафранъ взято отъ арабскаго „сафра“—желтый. Благодаря стараніямъ арабовъ, культура шафрана сильно распространилась на Западѣ, въ 10 столѣтіи онъ уже воздѣлывается въ Испаніи, откуда въ среднихъ вѣкахъ имъ запаслась вся остальная Европа. Но помимо этого утверждаютъ, что культура шафрана была введена во Францію и Англію крестоносцами. Въ среднихъ вѣкахъ разведеніе шафрана процвѣтало особенно въ Италіи, Испаніи и въ Австріи, такъ что отъ сюда вывозили шафранъ на Востокъ. Въ мѣстности Gâtinais оно установилось только въ 17 столѣтіи.—Одинаковой старости съ шафраномъ является и его фальсификація: Діоскоридъ и Плиній уже говорятъ о послѣдней; въ Нюрнбергѣ нѣсколько разъ были сожжены или зарыты живыми въ землю фальсификаторы шафрана, вмѣстѣ съ фальсафицированнымъ товаромъ, но въ томъ же Нюрнбергѣ было дозволено прибавленіе къ каждому центнеру шафрана $8\frac{1}{2}$ фунтовъ такъ наз. „Feminelle“.

Рис. 133. Crocus sativus Smith.: 1. Цвѣтущее растеніе съ разрѣзанною луковицею, 2. діаграмма цвѣтка, 3. открытая коробочка, 4. рыльце, 5. сѣмя, 6. сѣмя разрѣзанное (по Moeller'y).

Происхожденіе. Crocus sativus Smith (Crocus sativus L. a. auctumnalis, сем. Iridaceae) имѣетъ луковицу, окруженную сухими, волокнистыми остатками листьевъ, снабженную снизу многочисленными, листовыми влагалищами, къ которымъ примыкаетъ пучекъ узкихъ, въ верхней части зеленыхъ, листьевъ. Осенью появляются 1—2 цвѣтка, изъ которыхъ каждый облеченъ двулистнымъ прицвѣтникомъ, доходящимъ почти до средины трубчатаго околоцвѣтника. Цвѣтоножка имѣетъ длиною до 2 cm., околоцвѣтникъ—отъ 10—15 cm., блѣднофіолетовый, съ болѣе темными жилками; зѣвъ окруженъ волосистымъ кольцомъ, лопасти околоцвѣтника продолговатые, притупленные, 3 тычинки вдво-

короче лопастей околоцвѣтника. Столбикъ немного длиннѣе трубки околоцвѣтника, рыльца, длиною въ 3—3,5 cm., висятъ между лопастями околоцвѣтника. Эти рыльца представляютъ оффицинальный товаръ (рис. 133). — Родина шафрана, по всей вѣроятности, — малая Азія, передняя Азія и Греція, а можетъ быть, и Италія. Нѣкоторыми ботаниками предполагается, что растущее въ Абруццахъ Crocus Orsinii Parlatore представляетъ родовое растеніе культивированнаго шафрана. (Подробности объ общемъ сложеніи растенія см. Flückiger, Pharmacognosie).

Культура. О культурѣ шафрана въ древнія времена нѣкоторыя свѣдѣнія помѣщены выше (см. исторію). Теперь наибольшія количества воздѣлываются въ Испаніи, особенно въ La Mancha, около мѣстности Huelva, на берегахъ залива Cadix, въ провинціи Albacete, въ сѣверной части провинціи Murcia, около Novelda, къ сѣверо-западу отъ Alicante, наконецъ, на островахъ Palma и Mallorca. Главнымъ рынкомъ въ Испаніи считается Valencia, между тѣмъ какъ Alicante и Novelda значительно потеряли, вслѣдствіе часто обнаруживающихся тамъ фальсификацій. — Слѣдующею по значенію и объему культуры шафрана мѣстностью считается французскій округъ Pithiviers-en-Gâtinais, къ сѣверо-востоку отъ Орлеана. Урожай здѣсь не превышаетъ 4000 kg. и мѣстные воздѣлыватели прикупаютъ еще испанскій шафранъ, чтобы его примѣшивать къ французскому. Еще менѣе значенія имѣютъ культуры въ Австріи, воздѣлываемый въ которой шафранъ имѣлъ когда-то двойную стоимость противъ французскаго, затѣмъ въ Греціи (50—60 kg въ годъ), въ Турціи, Италіи (Апеннинскія горы), Кашмирѣ; предпринятые въ послѣднее время опыты въ Пенсильваніи увѣнчались, будто-бы, успѣхомъ.

Въ Gâtinais сборъ продолжается въ октябрѣ мѣсяцѣ около 2—3 недѣль и связанъ съ большими трудностями, такъ какъ цвѣты держатся только 2 дня, слѣдовательно, должны быть собраны въ возможно быстрое время. Рыльца вынимаются сейчасъ-же изъ цвѣтовъ и слегка просушиваются надъ углемъ. Чтобы получить 1 килограммъ шафрана, требуются 70—80,000 цвѣтовъ. Вслѣдствіе такихъ трудностей при сборѣ и т. д., разведеніе шафрана совершенно прекратилось во многихъ мѣстностяхъ, гдѣ оно раньше процвѣтало.

Описаніе. По фармакопеѣ шафранъ состоитъ изъ тонкихъ, перепутанныхъ между собою, красно-бурыхъ и темно-оранжевыхъ рылецъ. Между ними находятся то одиночныя рыльца, то по 3 сидящихъ на желтомъ столбикѣ. (Желтые столбики не должны присутствовать въ слишкомъ большомъ количествѣ). Рыльца нитевидны, трубчаты, нѣсколько сплюснуты (въ сухомъ видѣ), гибки, внизу утончены, вверху расширены, клинообразны, съ зазубреннымъ, бахромчатымъ краемъ. Длина рылецъ отъ 2,5 до 3,5 cm. На ощупь они какъ бы жирны. Запахъ шафрана своеобразно-ароматный, пріятный, нѣсколько одуряющій; вкусъ пряно-горьковатый. Вода, спиртъ, жирныя и эѳирныя масла, въ которые

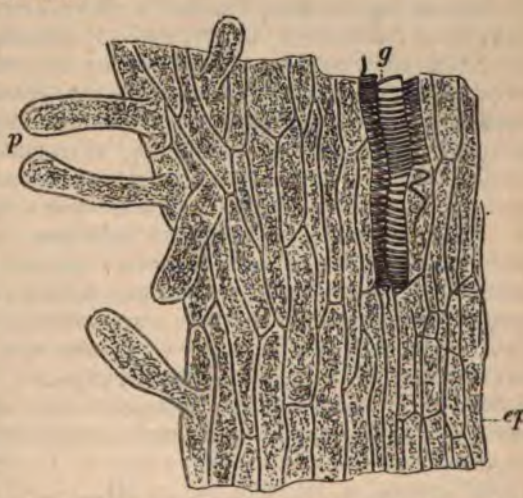


Рис. 134. Часть рыльца шафрана: (p) сосочки, (g) спиральные сосуды, (ep) надкожица. Увел. 300. (По Moeller'y).

положенъ шафранъ, окрашиваются въ ярко-желтый цвѣтъ. Одна часть шафрана окрашиваетъ болѣе 100,000 ч. воды въ желтый цвѣтъ, не исчезающій ни отъ кислотъ, ни отъ щелочей.

Подъ микроскопомъ шафранъ обнаруживаетъ на поперечномъ разрѣзѣ очень простое строеніе и мелкоклѣточную, рыхлую паренхиму, покрытую мало дифференцированною надкожицею, въ срединѣ одиночные мелкіе пучки спиральныхъ сосудовъ (g). Надкожица покрыта легко отдѣляющеюся кутиколою. Если соскоблить немного надкожицу края намоченнаго въ водѣ рыльца, то обнаруживаются сосочки, служащіе причиною зазубренности, бахромчатости края (рис. 134).

Клѣтки надкожицы, слѣдовательно и сосочки, наполнены крайне мелко-зернистымъ содержимымъ. Всѣ клѣтки содержатъ характерное, ярко-красное, въ тонкихъ слояхъ желтое, красящее вещество, растворенное, по Molisch'у, въ живомъ растеніи въ клѣточномъ сокѣ. При микроскопическомъ изслѣдованіи часто наблюдаются круглыя зерна цвѣточной пыльцы (Pollen).

Составныя части. Кроцинъ или полихроитъ представляетъ наиболѣе важную составную часть шафрана, какъ красящее начало, обусловливающее его примѣненіе. Для полученія кроцина шафранъ извлекается сперва эѳиромъ, затѣмъ водою, водная вытяжка взбалтывается съ костянымъ углемъ, поглощающимъ красящее вещество. Промытый и просушенный уголь затѣмъ вываривается крѣпкимъ спиртомъ и послѣдній фильтруется. Изъ спиртнаго раствора кроцинъ получается въ видѣ хрупкой, желтовато-бурой массы, растворимой въ водѣ и слабомъ спиртѣ, трудно растворимой въ крѣпкомъ спиртѣ и эѳирѣ. Сѣрная и азотная кислоты его растворяютъ голубымъ цвѣтомъ, превращающимся черезъ короткое время въ бурый; соляная кислота даетъ желтый растворъ. По фармакопеѣ, шафранъ содержитъ около 65% красящаго вещества.

Свинцовый уксусъ, известковая и баритовая воды разлагаютъ при нагрѣваніи кроцинъ на кроцетинъ и сахаръ [1]). Формула кроцина: $C_{44}H_{70}O_{28}$, кроцетина: $C_{31}H_{46}O_9$ (Kayser 1884). Кромѣ шафрана кроцинъ еще находится въ стручкахъ китайскаго Gardenia grandiflora и въ Fabiana indica. — Въ эѳирной вытяжкѣ шафрана находится пикрокроцинъ $C_{38}H_{66}O_{17}$. Послѣдній образуетъ безцвѣтные, призматическіе кристаллы съ горькимъ вкусомъ. Kayser его принимаетъ, равно какъ и кроцинъ, за глюкозидъ. При расщепленіи его получается эѳирное шафранное масло и сахаръ. Шафранное масло имѣетъ формулу $C_{10}H_{16}$ и принадлежитъ къ терпенамъ.

По Koenig'y, шафранъ содержитъ: 16,07% воды, 11,74% азотистаго вещества, 0,61% эѳирнаго масла, 3,22% жира, 15,36% сахара, 44,36% безазотистаго вещества, 4,37% клѣтчатки, 4,37% золы. По нашей фармакопеѣ шафранъ содержитъ 1% эѳирнаго масла, не болѣе 14% воды и 7,5% золы. — О количествѣ золы свѣдѣнія значительно расходятся: Niederstädt получилъ изъ чистаго орлеанскаго шафрана 5,84% золы и 14% воды, изъ лучшаго барцелонскаго шафрана 10,30% золы и 16,70% воды; три сорта, признаннаго недоброкачественнымъ, барцелонскаго товара содержали: I. 14,65% золы и 15,80% воды, II. 13,80% золы и 19,80% воды, III. 14,90% золы и 17,60% воды. Изъ цѣлаго ряда изслѣдованій хорошаго, сухаго шафрана Caesar Loretz (1891) получили среднимъ числомъ 10,5—12% воды и 4,5—5,5% золы.

---

[1]) Сахаръ, имѣвшій раньше особое названіе крокоза, состоитъ, по E. Fischer'y, почти цѣликомъ изъ декстрозы.

E. Schmidt нашелъ въ золѣ алюминій; въ 2 хорошихъ сортахъ шафрана изъ южной Франціи оказалось:

	I.	II.
воды (въ просушенномъ при 100—105°)	9,66%	9,59%
золы	5,97%	7,38%
составныхъ частей, растворимыхъ въ горячей водѣ	56,76%	57,40%
Al_2O_3	0,115%	0,123%

Biel нашелъ въ несомнѣнно чистомъ шафранѣ 0,283 глинозема. Въ общемъ можно сказать, что требованіе фармакопеи въ 14% воды и 7,5% золы не очень строгое, хотя и отдѣльные сорта встрѣчаются съ бо́льшимъ содержаніемъ золы.—Kuntze опредѣлилъ количество растворимыхъ въ эѳирѣ веществъ между 3,54% и 14,40%, растворимыхъ въ спиртѣ—между 46,86% и 52,42%.

Торговые сорта. Смотря по происхожденію, различается цѣлый рядъ сортовъ шафрана; для торговли имѣютъ значеніе только слѣдующіе:

1. Австрійскій шафранъ въ торговлѣ почти совсѣмъ не встрѣчается, раньше цѣнился высоко, какъ состоящій исключительно изъ рылецъ.

2. Французскій или шафранъ-Gâtinais, также высокаго достоинства и единственно допускаемый для фармацевтическаго употребленія. Во Франціи различаютъ два сорта: Safran d'Orange (à la mode), сушеный искусственнымъ теплomъ и отличающійся особенно свѣжимъ цвѣтомъ, и Safran comtat, просушенный на солнцѣ, низшаго достоинства. Къ французскому шафрану часто примѣшанъ испанскій.

3. Испанскій шафранъ не отличается отъ французскаго и продается часто подъ именемъ послѣдняго. Испанскій товаръ считается низкаго качества и бываетъ почти всегда фальсифицированнымъ [1]). (Его покрываютъ жиромъ, чтобы придавать болѣе свѣжій цвѣтъ).

Испытаніе. Вслѣдствіе своей высокой цѣны, шафранъ подвергается фальсификаціи въ довольно значительномъ объемѣ, особенно въ послѣднее время. По предписанію фармакопеи слѣдуетъ обратить вниманіе на приведенныя ниже обстоятельства.

1) Шафранъ отличается сильною окрашивающею способностью: одна часть шафрана окрашиваетъ болѣе 100,000 ч. воды въ желтый цвѣтъ, не исчезающій ни отъ кислотъ, ни отъ щелочей.

2) При намачиваніи въ водѣ, рыльца обнаруживаютъ описанную выше форму, при чемъ не должно быть замѣтно слишкомъ много блѣдно-желтыхъ столбиковъ, пыльниковъ (Antherae), а также порошкообразнаго осадка, состоящаго изъ минеральныхъ веществъ. — Затѣмъ шафранъ не долженъ быть испорченнымъ насѣкомыми, пропитаннымъ жирнымъ масломъ (дающимъ пятно при сжиманіи на бумагѣ) и подмѣшаннымъ посторонними цвѣтками или рыльцами другихъ видовъ Croci, а также столбиками Croci sativi, называемыми Feminelle (см. ниже).

3) Высушенный при 100° шафранъ не долженъ терять болѣе 14% воды, а при сожиганіи совершенно сухаго шафрана не должно

---

[1]) Не будетъ лишнимъ, указать здѣсь еще на цѣлый рядъ веществъ, носящихъ также названіе Crocus, ради своего желтаго цвѣта: Crocus Antimoni и Crocus metallorum = Stibium oxydatum fuscum, Crocus Martis adstringens, aperiens, vitriolatus = различные красные окислы желѣза, Crocus Saturni = Minium, Crocus Salis = Aurum oxydatum, Crocus indicus = Rhiz. Curcumae, Azafrancillo de Mexico = корень Escobedia scabrifolia L. (Scrophularineae), капскій шафранъ = сушеныя цвѣтки Lyperia crocea Eckl. (Scrophularineae).

оставаться болѣе 7,5% золы.—Опредѣленіе двухъ послѣднихъ составныхъ частей шафрана нами было разсмотрѣно уже выше.

Въ послѣдніе 12 — 15 лѣтъ были обнаружены 15 различныхъ способовъ фальсификаціи, нѣкоторые изъ нихъ при томъ довольно часто:

1) Къ шафрану часто оказался примѣшаннымъ такой, изъ котораго красящее вещество уже было извлечено, или онъ состоялъ исключительно изъ такого. Подобный шафранъ хрупокъ и владѣетъ красящею способностью въ значительно меньшемъ объемѣ. Онъ часто подкрашивается снова искуственными красками.

a) 0,01 g. шафрана обливаютъ крѣпкою сѣрною кислотою; хорошій шафранъ окрашиваетъ послѣднюю на короткое время въ голубой цвѣтъ, скоро переходящій въ бурый и зависящій отъ кроцина. Въ присутствіи другихъ красокъ цвѣтъ не будетъ голубымъ.

b) При взбалтываніи шафрана съ хлороформомъ въ продолженіе одной минуты, послѣдній окрашивается въ слабо-желтый цвѣтъ, между тѣмъ какъ другія краски даютъ интенсивное окрашиваніе.

c) При взбалтываніи чистаго шафрана (безъ столбиковъ) съ нефтянымъ эѳиромъ, послѣдній вовсе не окрашивается или окрашивается только въ самой незначительной степени.

Рис. 135. Рыльца у Crocus sativus.

Рис. 136. Рыльца у Crocus vernus.

(По Planchon'у).

2) Къ шафрану примѣшаны въ большомъ количествѣ блѣдно-желтые столбики и другія части цвѣтка шафрана. Столбики образуютъ подъ названіемъ „Feminelle“ особый предметъ торговли.—Изрѣзанныя листья околоцвѣтника и пыльники узнаются при намачиваніи въ водѣ, въ послѣднихъ при разрѣзываніи видны многочисленныя зерна цвѣточной пыльцы.

3) Настоящій шафранъ часто пропитанъ медомъ, глицериномъ или масломъ: даетъ пятно при сжиманіи на бумагѣ.

4) Затѣмъ онъ пропитанъ сахаромъ или минеральными веществами (25—30% сѣрнобаріевой соли, 30% углеизвестковой соли, 23% гипса и т. д.). Смываніе водою или опредѣленіе золы. Коровидный покровъ часто виденъ уже при слабомъ увеличеніи.

5) Къ шафрану примѣшаны рыльца другихъ видовъ Crocus; послѣднія обыкновенно короче настоящихъ. Рыльцевая трубочка у Crocus vernus въ верхней части значительно болѣе расширена и отличается болѣе глубокими зубцами, рыльце Crocus speciosus раздѣляется вилкообразно. Всѣ они лишены красящей способности.

6) Волокна копченой говядины распознаются при намачиваніи въ водѣ.

7) Окрашенные лепестки Calendula officinalis L. (Compositae), прямо называются „искусственнымъ шафраномъ“. Если для окраски была взята динитрокрезоло-натріевая соль, то нефтяной эѳиръ окрашивается при взбалтываніи съ нимъ въ нѣсколько минутъ въ интенсивно желтый цвѣтъ. Подмѣсь легко узнается также при намачиваніи въ водѣ. Зола Calendula отличается интенсивно-зеленымъ цвѣтомъ.

8) Цвѣты сафлора, Carthamus tinctorius L., представляютъ самостоятельный предметъ торговли. Также узнаются легко при намачиваніи въ водѣ; зола окрашена въ красно-бурый цвѣтъ.

9) Другіе изрѣзанные цвѣты: Papaver Rhoeas L., Punica granatum L., Scolymus hispanicus L., Arnica montana L.

10) Изрѣзанные, окрашенные карминомъ и пропитанные известью, камедью, масломъ листья (Carex capillaris?), и молодыя растеньица различныхъ злаковъ (Gramineae).

11) Окрашенныя эозиномъ молодые листья растеній мотыльковыхъ (Vicia sativa L.).
12) Подобнымъ же образомъ измельченныя и обработанныя водоросли.
13) Сандальное дерево.
14) Куркума. Эөирная вытяжка оставляетъ при испареніи желтое пятно, принимающее бурый цвѣтъ съ бурою и соляною кислотою, и превращается затѣмъ при обмачиваніи амміакомъ въ сине-черный.
15) Искуственно окрашенная луковая шелуха.

Всѣ эти примѣси были замѣчены въ цѣльномъ, неизмельченномъ шафранѣ: значительно труднѣе, разумѣется, является опредѣленіе доброкачественности шафрана въ порошкованномъ видѣ. Для опредѣленія фальсификаціи шафрана въ порошкованномъ видѣ Bietsch и Coreil рекомендуютъ слѣдующій способъ. На небольшое количество шафрана, разсыпаннаго на предметномъ стеклышкѣ, помѣщаютъ каплю крѣпкой сѣрной кислоты, покрываютъ скоро покрывнымъ стеклышкомъ и разсматриваютъ немедленно при слабомъ увеличеніи. Каждая частица шафрана окажется тогда окруженною голубымъ кольцомъ; частицы, у которыхъ послѣднее отсутствуютъ, уже не будутъ шафранъ. Затѣмъ обливаютъ немного изслѣдуемаго порошка 10 ccm. смѣси, состоящей изъ 1 ч. уксусной кислоты и 3 ч. глицерина, кипятятъ нѣсколько мгновеній, разбавляютъ двойнымъ объемомъ воды, даютъ жидкости отстояться и изслѣдуютъ осадокъ подъ микроскопомъ. Всѣ частицы шафрана окажутся совершенно обезцвѣченными, между тѣмъ какъ, напр., цвѣты другихъ растеній при этомъ сохранили цвѣтъ въ большей или меньшей степени. Такъ какъ, наконецъ, шафранъ не содержитъ дубильнаго вещества, то по прибавленіи хлорнаго желѣза къ его водному настою должно получиться только бурое окрашиваніе.

Подъ названіемъ суррогатовъ шафрана или химическаго шафрана существуютъ въ торговлѣ различныя смѣси, напр.: 4 ч. пшеничной муки, 2 ч. шафрана, 2 ч. куркумы, 1 ч. сандальнаго дерева и немного пряности для аромата. Очень часто встрѣчаются подъ этимъ названіемъ различныя „анилиновыя краски", между ними нѣкоторыя съ ядовитыми свойствами, такъ что въ употребленіи послѣднихъ слѣдуетъ быть осторожнымъ. Какъ безопасную, Gehe и Co. рекомендуютъ оранжевую желтую (Orangegelb).

Сохраненіе и порошкованіе. Шафранъ сохраняется въ хорошо закупоренной банкѣ и въ темномъ мѣстѣ, также сохраняется и порошокъ шафрана. Для приготовленія послѣдняго, шафранъ высушиваютъ при температурѣ, не превышающей 25° и затѣмъ растираютъ въ ступкѣ. Не слѣдуетъ приготовлять запаса порошка шафрана.

Примѣненіе. Шафранъ примѣняется, какъ средство, утоляющее боль и уменьшающее судороги, побуждающее менструацію и потуги, по 0,1—0,3—1,0 g. pro dosi; наружно для припарокъ при воспаленіяхъ железъ, геморроидальныхъ шишкахъ и проч. Въ большихъ дозахъ по 5—15 g., онъ слываетъ какъ абортивное средство.

Въ чистомъ видѣ шафранъ пользуется славою болѣе, какъ народное средство, въ фармаціи онъ примѣняется при составленіи Tinct. Opii croc., Empl. Galbani croc. и проч. — Въ домашнемъ хозяйствѣ его употребляютъ, какъ краску и какъ пряность.

---

162. Cuprum aluminatum.

Lapis divinus s. ophthalmicus St. Yves. Глазной камень. Kupferalaun. Heiligenstein. Pierre divine.

Rp. Cupri sulfurici puri 16
Kalii nitrici depurati 16
Aluminis, singulorum partes sedecim 16
Camphorae tritae 1
Aluminis pulverati, singulorum partem unam 1

Мѣдный купоросъ, селитра и квасцы растираются въ мелкій порошокъ, смѣшиваются и сплавляются въ фарфоровой чашкѣ, при слабомъ нагрѣваніи (около 100°). Затѣмъ чашка снимается съ огня, къ сплавленной массѣ тотчасъ-же примѣшивается предварительно растертая смѣсь порошка камфоры и квасцовъ и масса разливается тонкимъ слоемъ на тарелку или мѣдный листъ. По охлажденіи отвердѣвшая масса разбивается на кусочки.

Глазной камень имѣетъ блѣдно-зеленый цвѣтъ и камфорный запахъ; растворяется въ 16 ч. воды, образуя мутноватый растворъ зеленоватаго цвѣта. Содержитъ 32% сѣрномѣдной соли.

Глазной камень не долженъ содержать комковъ. При отпускѣ раствора, глазной камень растирается въ ступкѣ съ небольшимъ количествомъ воды, чтобы камфора хорошо смѣшивалась, послѣ чего жидкость процѣживается сквозь бумагу.

Сохраняется въ хорошо закупоренной банкѣ.

Средство было введено въ медицинское употребленіе въ началѣ прошлаго столѣтія, французскимъ глазнымъ врачемъ St. Yves и нашло себѣ широкое примѣненіе подъ названіемъ Pierre divine de St. Yves.—Очень удобною для примѣненія глазнаго камня оказывается форма палочекъ, получаемая разливаніемъ расплавленной массы въ ляписную форму, предварительно вымазанную масломъ.—Въ фильтрованномъ растворѣ его употребляютъ преимущественно для глазныхъ примочекъ (0,1:10—50) или для впрыскиваній, какъ вяжущее. Въ цѣльномъ видѣ, особенно въ палочкахъ, имъ пользуются, какъ слабымъ вяжущимъ.

---

*163. Cuprum oxydatum.

Oxydum Cupri s. cupricum. Окись мѣди. Kupferoxyd. Oxyde de cuivre. Peroxyde of copper.

Исторія. Раньше пользовались окисью мѣди, какъ средствомъ противъ эпилепсіи, какъ рвотнымъ и слабительнымъ. Затѣмъ она совсѣмъ вышла изъ употребленія и только въ послѣднее время снова была рекомендована Rademacher'омъ и др. Въ 1860 г. врачъ Thiemann сдѣлалъ наблюденіе, что окись мѣди отлично дѣйствуетъ какъ средство противъ ленточной глисты; послѣднее подтвердилось также опытами, произведенными въ этомъ направленіи Hager'омъ.

Приготовленіе. Въ чистомъ мѣдномъ котлѣ нагрѣваютъ растворъ 15 ч. чистой, кристаллической угленатріевой соли въ 50 ч. воды до кипѣнія и прибавляютъ въ кипящій растворъ 10 ч. сѣрномѣдной соли въ 50 ч. воды, при постоянномъ помѣшиваніи. Смѣсь кипятятъ еще нѣкоторое время, пока осадокъ не соберется на днѣ сосуда въ видѣ тяжелаго порошка. Съ осадка сливаютъ воду, обливаютъ его свѣжею, кипятятъ помѣшивая и, послѣ осажденія, вновь сливаютъ, наконецъ промываютъ на фильтрѣ или на полотнѣ горячею водою до тѣхъ поръ, пока въ фильтратѣ еще получается реакція на сѣрную кислоту прибавленіемъ

хлористаго барія. Послѣ стеченія воды осадокъ выжимается, просушивается и накаливается въ тиглѣ осторожно до краснаго каленія. Реакція выражается въ слѣдующемъ уравненіи:

$$2\,(\underset{\text{сѣрномѣдная соль}}{Cu\,SO_4} + 5\,H_2O) + 2\,(\underset{\text{угленатріевая соль}}{Na_2\,CO_3} + 10\,H_2O)$$

$$= [\underset{\text{основная углемѣдная соль}}{Cu\,CO_3} + Cu\,(OH)_2] + \underset{\text{сѣрнонатріевая соль}}{2\,Na_2\,SO_4} + \underset{\text{углекислота}}{CO_2} + \underset{\text{вода.}}{29\,H_2O}$$

При накаливаніи зеленая углемѣдная соль превращается въ черную окись мѣди, выдѣляя углекислоту и воду.

$$[\underset{\text{основная углемѣдная соль}}{Cu\,CO_3} + Cu\,(OH)_2] = \underset{\text{окись мѣди}}{2\,Cu\,O} + \underset{\text{углекислота}}{CO_2} + \underset{\text{вода.}}{H_2O}$$

Необходимо произвести осажденіе въ кипящей жидкости, чтобы получился тяжелый, легко промываемый осадокъ. Въ холодной жидкости выдѣляется осадокъ, столь объемистый и рыхлый, что нѣтъ возможности его освободить отъ приставшей сѣрнонатріевой соли простымъ промываніемъ.—Прокаливаніе основной углемѣдной соли производится съ осторожностью лишь до выдѣленія углекислоты, причемъ слѣдуетъ избѣгать сплавленія черной массы, такъ какъ сплавленная окись мѣди лишается своего глистогоннаго свойства. Лучше всего наполняютъ съ этой цѣлью гессенскій тигль, до $^2/_3$ объема, сухою основною углемѣдною солью, покрываютъ слегка крышкою и нагрѣваютъ въ печкѣ между углемъ при слабомъ краснокалильномъ жарѣ до тѣхъ поръ, пока при помѣшиваніи не прекратится выдѣленіе газовыхъ пузырьковъ и пока масса не получитъ видъ однообразно чернаго порошка.

Свойства. Оффицинальная окись мѣди представляетъ аморфный, вѣжный, черный порошокъ, безъ запаха и вкуса, уд. вѣса 6,4. Въ водѣ она не растворяется, но легко растворяется, безъ шипѣнія, въ кислотахъ, образуя соотвѣтствующія мѣдныя соли. Въ амміакѣ, особенно въ присутствіи немного хлористаго аммонія, окись мѣди растворяется синимъ цвѣтомъ, образуя соединеніе окиси мѣди съ амміакомъ $Cu\,O + 4\,(NH_4\,.\,OH)$. Подобная жидкость растворяетъ клѣтчатку (вату, пропускную бумагу и проч.).

При очень высокой температурѣ окись мѣди отпускаетъ часть своего кислорода и превращается, вслѣдствіе этого, отчасти въ закись мѣди. Водородъ, окись углерода и органическія вещества возстановляютъ при нагрѣваніи окись мѣди, превращая ее въ металлъ. Такъ какъ органическія соединенія при этомъ вполнѣ разлагаются на углекислоту и воду, то взвѣшиваніемъ количества получаемыхъ такимъ образомъ продуктовъ окисленія узнается химическій составъ этихъ органическихъ соединеній. На основаніи этого свойства пользуются окисью мѣди, какъ окислителемъ при анализѣ органическихъ веществъ (въ элементарномъ анализѣ). Окись мѣди содержитъ 79,7% мѣди и 20,3% кислорода.

Испытаніе. Доброкачественность препарата узнается опредѣленіемъ слѣдующихъ свойствъ его:

1) Окись мѣди, взболтанная съ горячею водою, не должна сообщать послѣдней кислой реакціи, что указывало бы на поверхностное промываніе осадка.—Одну каплю фильтрата помѣщаютъ на предметное стеклышко и выпариваютъ надъ спиртовымъ пламенемъ или просто,

надъ керосиновою лампою. Не должно получиться никакого остатка (растворимыя соли).

2) Окись мѣди, въ количествѣ 1 g., обливаютъ 6 g. слабой азотной кислоты; при растворенiи не должно быть слышно шипѣнiя отъ выдѣленiя углекислоты. Послѣ прибавленiя къ такому раствору нѣсколько капель азотнобарiевой соли, въ немъ не должно образовываться мути отъ присутствiя сѣрнонатрiевой соли (въ небрежно промытомъ препаратѣ).

3) Такой же растворъ окиси мѣди въ слабой азотной кислотѣ (1:6) отъ прибавленiя ѣдкаго амміака въ избыткѣ, долженъ образовать синiй растворъ безъ остатка, который могъ бы зависить отъ окиси желѣза. Присутствiе послѣдней было бы доказательствомъ, что для приготовленiя окиси мѣди служила простая, неочищенная сѣрномѣдная соль.

4) При нагрѣваніи 1 g. окиси мѣди въ длинной пробиркѣ съ крѣпкою сѣрною кислотою, не должно выдѣляться кислыхъ паровъ отъ азотной кислоты, замѣчаемыхъ покраснѣнiемъ мокрой синей лакмусовой бумаги, помѣщенной надъ пробиркою. Азотная кислота можетъ оказаться въ окиси мѣди, приготовленной накаливанiемъ азотномѣдной соли. Сверхъ того препаратъ, приготовленный изъ азотномѣдной соли, тяжелѣе и грубѣе препарата, полученнаго выше описаннымъ способомъ.— Опредѣленiе азотной кислоты удается легче и вѣрнѣе, если нагрѣваютъ 2 g. окиси мѣди съ 10 каплями раствора ѣдкаго натра и 5 ccm. воды, фильтруютъ, фильтратъ насыщаютъ уксусною кислотою, выпариваютъ и остатокъ помѣщаютъ въ растворъ сѣрножелѣзистой соли (см. реактивы), а подъ послѣдній слой крѣпкой сѣрной кислоты (помощью пипетки): на мѣстѣ прикосновенiя двухъ слоевъ не должно появляться бураго кольца.

Сохраненiе. Окись мѣди, особенно когда она была недостаточно прокалена, легко притягиваетъ влагу изъ воздуха; въ виду этого она сохраняется въ хорошо закупоренной банкѣ.

Примѣненiе. Между тѣмъ какъ Rademacher и Hager рекомендуютъ окись мѣди, какъ хорошее противуглистное средство, Husemann отрицаетъ ея удобопримѣнимость, такъ какъ она трудно растворяется въ водѣ, и очень легко могутъ появляться симптомы отравленiя, если послѣ принятiя лѣкарства больной выпилъ какой-либо кислый напитокъ. Она назначается съ порошкомъ корицы. Наружно окись мѣди употребляется въ видѣ мази (1 g.—1,5 g.: 30 g.) какъ раздѣляющее средство при воспалительномъ опуханiи железъ и т. п.

Высшiй однократный прiемъ: 1 гранъ = 0,06 g.
Высшiй суточный прiемъ: 4 грана = 0,25 g.

---

164. Cuprum sulfuricum crudum.

Sulfas Cupri crudus. Vitriolum Cupri s. caeruleum. Простая сѣрномѣдная соль. Мѣдный купоросъ. Rohes Kupfersulfat. Roher Kupfervitriol. Vitriol bleu. Vitriol de cuivre. Blue vitriol. Blue stone. Morthooth.

Приготовленiе мѣднаго купороса. Рудничная вода, накопившаяся тамъ, гдѣ мѣдные колчеданы (сѣрнистая мѣдь съ желѣзомъ) подвергаются дѣйствiю атмосфернаго кислорода, всегда содержитъ мѣдный купоросъ и называется цементною водою. Такъ какъ послѣдняя еще содержитъ и желѣзный купоросъ, то простымъ выпариванiемъ и выкристаллизовываніемъ изъ нихъ рѣдко получается мѣдный купоросъ.

На заводахъ нагрѣваютъ металлическую мѣдь до каленія, обсыпаютъ сѣрою и полученную такимъ образомъ сѣрнистую мѣдь окисляютъ посредствомъ обжиганія, равно какъ и самородный продуктъ. Обожженная масса выщелачивается горячею водою, растворъ концентрируется выпариваніемъ и предоставляется кристаллизованію.— По способу Berard'a, обмачиваютъ металлическую мѣдь въ видѣ обрѣзковъ, стружекъ и т. п. сѣрною кислотою и подвергаютъ окисленію посредствомъ кислорода воздуха; образовавшуюся основную соль растворяютъ въ разведенной сѣрной кислотѣ.— Какъ побочный продуктъ мѣдный купоросъ получается при аффинированіи серебра (т. е. отдѣленіи послѣдняго отъ золота), въ довольно значительномъ количествѣ. Въ близости фабрикъ, занимающихся добываніемъ сѣрной кислоты, онъ приготовляется раствореніемъ мѣди, мѣдной окалины или мѣдныхъ отбросовъ въ разведенной сѣрной кислотѣ, выпариваніемъ раствора и проч. Встрѣчающійся въ природѣ мѣдный купоросъ называется халканти томъ. Основную сѣрно-мѣдную соль представляетъ брохантитъ [$2\,CuSO_4 + 5\,Cu(OH)_2$].

Различные купоросы торговли, извѣстные какъ зальцбургскій купоросъ, адмонтскій купоросъ, байрейтскій купоросъ, двойной купоросъ, и т. д. представляютъ смѣси мѣднаго съ желѣзнымъ купоросомъ.

Свойства. Ромбоидальные, просвѣчивающіе кристаллы синяго цвѣта, съ 5 частицами кристаллизаціонной воды, медленно вывѣтриваются на воздухѣ, покрываясь бѣлымъ налетомъ. Растворяется въ 4 ч. холодной и равныхъ частяхъ кипящей воды, образуя растворъ кислой реакціи; не растворяется въ спиртѣ. Въ ѣдкомъ амміакѣ растворяется бо́льшая часть простаго мѣднаго купороса. — Онъ не долженъ содержать болѣе 2% желѣзнаго купороса.

Испытаніе. По прибавленіи ѣдкаго амміака въ избыткѣ къ водному раствору мѣднаго купороса получается темно-голубая, не совсѣмъ прозрачная жидкость. Чистый мѣдный купоросъ даетъ прозрачный растворъ. Муть зависитъ отъ желѣза, глинозема, а можетъ быть, и магнезіи. Такъ какъ разсматриваніе осадка, причиняющаго муть, неудобно въ темной жидкости, то послѣдняя отфильтровывается, и остатокъ, состоящій обыкновенно изъ окиси желѣза, подвергается изученію на фильтрѣ; фармакопея допускаетъ содержаніе послѣдняго до 2% въ простомъ мѣдномъ купоросѣ.

Примѣненіе. Мѣдный купоросъ находитъ преимущественно техническое примѣненіе для уничтоженія ржавчины на хлѣбѣ, назначенномъ для посѣва, въ гальванопластикѣ и гальваностегіи, для наполненія гальваническихъ (Daniell'я и Meidinger'a) элементовъ и т. п., въ красильномъ и ситценабивномъ дѣлѣ и т. д.

---

165. Cuprum sulfuricum purum.

Sulfas Cupri purus. Vitriolum Cupri purum. Чистая сѣрномѣдная соль. Чистый мѣдный купоросъ. Kupfersolfat. Schwefelsaures kupferoxyd. Sulfate de cuivre. Sulphate of copper.

Исторія. Мѣдный купоросъ знали уже древніе греки. Въ большомъ количествѣ о добывали на островѣ Кипрѣ, откуда онъ получилъ названіе „кипрскаго купороса". ленъ опредѣлилъ составныя части мѣднаго купороса. Глауберъ (1648), съ ью полученія его, кипятилъ мѣдь съ сѣрною кислотою.

Приготовленіе чистой сѣрномѣдной соли изъ простого мѣднаго ороса нельзя рекомендовать. Послѣдній содержитъ, кромѣ сѣрно-

кислыхъ солей кальція и натрія, соли желѣза, цинка, никеля и магнія. Отъ этихъ послѣднихъ его нельзя освободить посредствомъ кристаллизаціи, такъ какъ сѣрнокислыя соли упомянутыхъ металловъ образуютъ двойныя соли съ сѣрнокислою мѣдью. При этомъ требуютъ вниманія слѣдующія отношенія:

Если въ растворѣ находится въ избыткѣ кристаллизующаяся съ $5\,H_2O$ сѣрномѣдная соль, то послѣдняя заставляетъ, кристаллизующіяся при обыкновенныхъ условіяхъ съ $7\,H_2O$, сѣрнокислыя соли Fe, Zn, Ni, Mg кристаллизоваться также съ $5\,H_2O$.

Но если сѣрнокислыя соли Fe, Zn, Ni, Mg имѣютъ въ растворѣ перевѣсъ надъ сѣрномѣдною солью, то онѣ заставляютъ въ свою очередь послѣднюю кристаллизоваться съ 7 частицами воды.

Для приготовленія чистой сѣрномѣдной соли пользуются, какъ исходнымъ матеріаломъ — металлическою мѣдью и руководствуются слѣдующими способами:

a) 200 ч. обрѣзковъ мѣдной жести [1]) нагрѣваютъ въ стеклянной колбѣ съ 900 ч. крѣпкой сѣрной кислоты въ песчаной банѣ или газовой печи. Выдѣляющійся сѣрнистокислый газъ собирается, послѣ промыванія, въ 4 литрахъ холодной воды (какъ водная сѣрнистая кислота), или выпускается на воздухъ. Операція производится подъ хорошею тягою или на открытомъ воздухѣ, при чемъ слѣдуетъ остерегаться вдыханія сѣрнистокислаго газа.

По уравненію

$$Cu + 2\,H_2SO_4 = CuSO_4 + SO_2 + 2\,H_2O$$

мѣдь превращается сѣрною кислотою въ сѣрномѣдную соль, которая остается въ колбѣ въ видѣ синевато-бѣлой кристаллической массы. По охлажденію вся масса выливается въ фарфоровую чашку, и колба выполаскивается 1 литромъ горячей перегнанной воды. Къ горячей жидкости прибавляютъ столько крѣпкой азотной кислоты (30—40 g), пока не получится прозрачный растворъ, который фильтруется сквозь бумагу въ чашку. Выдѣляющіеся, постепенно, большіе, бѣловатые кристаллы растворяются въ 300 ч. горячей воды; при помѣшиваніи раствора во время охлажденія получается мелко-кристаллическая масса, которая, освобожденная отъ воды посредствомъ отсасыванія, просушивается на воздухѣ при обыкновенной температурѣ.

Раствореніе мѣди происходитъ въ общемъ по выше приведенному уравненію. Но въ то же время часть сѣрнистой кислоты раскисляется еще дальше, причемъ образуется сѣрнистая мѣдь, которая затѣмъ окисляется прибавленіемъ азотной кислоты. Выдѣленіе сѣрномѣдной соли совершается въ двухъ первыхъ стадіяхъ реакціи въ видѣ синевато-бѣлаго порошка, такъ какъ сѣрномѣдная соль выдѣляется изъ раствора, содержащаго крѣпкую сѣрную кислоту, въ безводномъ состояніи (бѣлымъ цвѣтомъ), изъ немного разбавленной сѣрной кислоты съ небольшою примѣсью воды (синеватымъ цвѣтомъ).

Если не имѣется примѣненія для развивающейся въ большомъ количествѣ сѣрнистой кислоты, то пользуются слѣдующимъ способомъ:

b) 10 ч. мѣдныхъ обрѣзковъ обливаютъ 30 ч воды и прибавляютъ остывшую и профильтрованную смѣсь 16 ч. англійской сѣрной кислоты съ 32 ч. воды. Затѣмъ прибавляютъ небольшими порціями 27 ч азотной кислоты и нагрѣваютъ при этомъ медленно и постепенно до кипѣнія. Послѣ полнаго растворенія мѣди, происходящаго по формулѣ

$$3\,Cu + 3\,H_2SO_4 + 2\,HNO_3 = 3\,CuSO_4 + 4\,H_2O + 2\,NO$$

фильтруютъ еще горячую жидкость и получаютъ теперь, разумѣется, прямо при охлажденіи водные кристаллы сѣрномѣдной соли. Получаемую изъ маточныхъ разсоловъ сѣрномѣдную соль при a) такъ и при b) утилизируютъ, какъ простой мѣдный купоросъ.

Въ очень удобной формѣ получается сѣрномѣдная соль, если насыщенный горячій растворъ чистой соли фильтруютъ въ тройной или четверной объемъ

---

[1]) Отбросковъ или мѣдныхъ стружекъ изъ мѣдниковательныхъ или гравернихъ заведеній. Намѣсто 200 ч. послѣднихъ можно употреблять также 300 ч. мѣдной окалины.

спирта, при непрерывномъ помѣшиваніи. Соль получается въ такомъ случаѣ въ видѣ кристаллическаго порошка, который послѣ стеченія спирта просушивается на воздухѣ.

Свойства. Чистая сѣрномѣдная соль представляется въ видѣ ромбоидальныхъ, синихъ, просвѣчивающихъ кристалловъ, противнаго, металлическаго вкуса, уд. вѣса 2,330. Она содержитъ 5 частицъ кристаллизаціонной воды, такъ что формула представляется въ слѣдующемъ видѣ: $Cu\,SO_4 + 5\,H_2O$. Частичный вѣсъ = 249,4. Кристаллы медленно вывѣтриваются на воздухѣ, покрываясь бѣлымъ налетомъ. Растворяется въ 4 ч. (по Герм. фарм. въ 3,5 ч.) холодной и въ равныхъ частяхъ кипящей воды, образуя синій растворъ кислой реакціи; не растворяется въ спиртѣ. Водный растворъ осаждаетъ яичный бѣлокъ. Порошкованная соль имѣетъ синевато-бѣлый цвѣтъ. Въ ѣдкомъ амміакѣ совершенно растворяется темно-синимъ цвѣтомъ. При 100° соль теряетъ 4 частицы воды, а при 230° выдѣляется вся вода, оставляя бѣлую безводную соль, быстро притягивающую влагу изъ воздуха, при чемъ соль опять синѣетъ. При слабомъ накаливаніи образуется основная сѣрномѣдная соль, а при сильномъ — сѣрный и сѣрнистый ангидриды и кислородъ, причемъ окись мѣди получается въ остаткѣ. Мѣдный купоросъ содержитъ 63,9% сѣрномѣдной соли и 36,1% воды.

Испытаніе. Реакціями для опредѣленія тождества можно считать слѣдующія: 1) кислую реакцію воднаго раствора, 2) получаемый въ послѣднемъ посредствомъ азотнобаріевой соли бѣлый осадокъ сѣрнобаріевой соли и 3) синее окрашиваніе раствора съ амміакомъ. Разведенный (1 : 1000) растворъ мѣдной соли имѣетъ еще голубоватый цвѣтъ, но отъ прибавленія амміака растворъ синѣетъ и синій цвѣтъ остается замѣтнымъ при еще болѣе сильномъ разбавленіи (1 : 10,000). При осторожномъ прибавленіи амміака къ крѣпкому раствору сѣрномѣдной соли выдѣляется сперва основная сѣрномѣдная соль, растворяющаяся темно-синимъ цвѣтомъ въ избыткѣ амміака, образуя соединеніе $Cu\,SO_4 + 4\,NH_3$. Поэтому для полученія удовлетворительнаго результата является необходимымъ избытокъ амміака. 4) Растворъ желѣзистоціанистаго калія даетъ красно-бурый осадокъ, а въ слабомъ растворѣ мѣдной соли (1 : 20,000) происходитъ красноватое окрашиваніе; при этомъ образуется желѣзистоціанистая мѣдь $Fe\,Cy_6\,Cu_2$.

Изъ посторонникъ веществъ продажная сѣрно-мѣдная соль не должна содержать желѣза, цинка и др.:

3 g. соли растворяютъ въ 20 ccm. воды, прибавляютъ 5 капель разведенной сѣрной кислоты и выдѣляютъ всю мѣдь пропусканіемъ въ жидкость сѣроводороднаго газа въ продолженіе 15 минутъ. Затѣмъ фильтруютъ и раздѣляютъ фильтратъ на двѣ половины. Къ одной половинѣ прибавляютъ амміакъ до явно щелочной реакціи. Такъ какъ въ фильтратѣ еще находится сѣроводородъ, то въ присутствіи желѣза получился бы черный осадокъ сѣрнистаго желѣза $Fe\,S$, въ присутствіи же цинка — бѣлый осадокъ сѣрнистаго цинка $Zn\,S$. Но при этомъ необходимо, чтобы мѣдь была предварительно совершенно удалена.

Изъ другой половины удаляютъ прежде всего сѣроводородъ, нагрѣвая жидкость до кипѣнія въ продолженіе нѣсколькихъ минутъ. Освобожденная отъ сѣроводорода и, если надо было, профильтрованная жидкость выпаривается въ платиновой чашкѣ и остатокъ, состоящій изъ сѣрной кислоты, нагрѣвается до слабаго каленія. Онъ долженъ

совершенно улетучиваться, распространяя тяжелые, бѣлые пары; нелетучій остатокъ можетъ образоваться изъ сѣрножелѣзной, сѣрноникелевой, сѣрноцинковой, сѣрномагніевой, сѣрнокальціевой, сѣрнонатріевой солей.

Опредѣленіе содержанія мѣди путемъ титрирнаго анализа очень легко производится такимъ образомъ, что 0,2—0,3 g. сѣрномѣдной соли растворяютъ въ 20 ccm. воды, прибавляютъ 1—2 g. іодистаго калія и количество выдѣлившагося іода опредѣляютъ $^1/_{10}$—нормальнымъ растворомъ сѣроватистонатріевой соли. Такъ какъ реакція совершается по уравненію

$$Cu\,SO_4 + 2\,KJ = K_2SO_4 + \underset{\text{іодистая мѣдь}}{Cu\,J} + J$$

то 1 ccm. $^1/_{10}$—нормальнаго раствора сѣроватистонатріевой соли соотвѣтсвуетъ = 0,02494 g. сѣрномѣдной соли ($Cu\,SO_4 + 5\,H_2O$).

Примѣненіе. Растворимыя соли мѣди дѣйствуютъ на слизистую оболочку какъ вяжущее; онѣ осаждаютъ слизистыя вещества и свертываютъ бѣлокъ крови и животныхъ соковъ. Поэтому сѣрномѣдная соль употребляется какъ вяжущее, кровоостанавливающее и прижигающее. Внутрь она дѣйствуетъ, какъ рвотное. Въ сильныхъ дозахъ, она ядовита, даже смертельна. Противоядіемъ служатъ бѣлокъ, желѣзный порошокъ, сѣрнистое желѣзо, кровяная соль. Сѣрнокислая мѣдь употребляется по 0,004—0,025 g. при кровотеченіяхъ, эпилепсіи, виттовой пляскѣ и другихъ нервныхъ страданіяхъ, какъ рвотное по 0,05—0,1—0,2 g. по 4—5 разъ въ продолженіе одного часа. Фармакопея опредѣляетъ

высшій пріемъ, какъ рвотное, въ 10 гранъ = 0,62 g.

Наружно сѣрномѣдная соль служитъ въ слабыхъ растворахъ, какъ вяжущее при различныхъ воспаленіяхъ слизистой оболочки, in substantia какъ прижигающее, особенно въ видѣ палочекъ. Въ химическомъ анализѣ сѣрномѣдная соль употребляется для опредѣленія бѣлка (по Ritthausen'y) и для опредѣленія сахара (по Fehling'y).

Cuprum sulfuricum tornatum, палочки сѣрномѣдной соли получаются оттачиваніемъ отборныхъ, болѣе чистыхъ кристалловъ соли.

Фелинговъ растворъ: A. Растворяютъ 34,639 g. чистой, кристаллической сѣрномѣдной соли (alcohole praec.) въ водѣ до 500 ccm. B. 173 g. сеньетовой соли (Tartar. natronat.) растворяютъ въ 350 ccm. раствора ѣдкаго натра, уд. вѣса 1,14 и растворъ также разбавляютъ водою до 500 ccm. Смѣшиваніемъ двухъ указанныхъ растворовъ получается фелинговъ растворъ, 10 ccm. котораго возстановляются 0,05 g. виноградnаго сахара. Растворы A. и B. сохраняютъ отдѣльно и передъ употребленіемъ смѣшиваютъ необходимое для даннаго опыта количество.

---

*166. Decocta.

Отвары или взвары. Abkochungen. Decoctions.

Вещества, служащія для приготовленія отваровъ, предварительно измельчаются, всыпаются въ оловянные или фарфоровые сосуды и обливаются надлежащимъ количествомъ холодной перегнанной воды; затѣмъ сосуды ставятся въ кипящую водяную баню на $^1/_2$ часа, послѣ чего жидкость помѣшивается, еще теплая процѣживается сквозь холстъ, и остатокъ выжимается.

Во всѣхъ тѣхъ случаяхъ, когда на рецептѣ не обозначено количество медикамента, послѣдняго берется по одной части на каждыя десять частей колатуры, за исключеніемъ слѣдующихъ веществъ:

Caragaheen берется въ размѣрѣ одной части на 48 частей колатуры.

Bulbus Scillae, Flores Arnicae, Lichen Islandicus, Radix Columbo, Radix Senegae, Rhizoma Valerianae берутся по одной части на 30 частей колатуры.

Количество сильнодѣйствующихъ веществъ должно быть обозначено врачемъ, въ противномъ случаѣ рецептаріусу предоставлено брать слабый пріемъ таковыхъ, при чемъ взятое количество отмѣчается имъ на самомъ рецептѣ. Сюда относятся всѣ тѣ сильнодѣйствующія вещества изъ списка Б, которыя назначаются въ формѣ отвара, какъ-то:

Folia Belladonnae	Herba Lobeliae
„ Digitalis	Radix Belladonnae
„ Hyosciami	„ Ipecacuanhae
„ Nicotianae	Rhizoma Veratri albi
„ Stramonii	Secale cornutum
Herba Aconiti	Semina Hyosciami
„ Cannabis Indicae	Tubera Aconiti.
„ Conii	

Всѣ означенныя вещества берутся по одной части на 200 частей колатуры. Если-же эти вещества назначаются для наружнаго употребленія, то берется по одной части на каждыя 10 частей колатуры.

Кромѣ обыкновенныхъ отваровъ прописываются еще крѣпкій отваръ, **Decoctum concentratum**, и самый крѣпкій отваръ, **Decoctum concentratissimum**. Для крѣпкаго отвара берется $1^1/_2$ ч. вещества на каждыя 10 частей колатуры, а для самаго крѣпкаго — 2 части на каждыя 10 ч. колатуры.

Для приготовленія слабаго отвара, **Decoctum tenue**, берется по одной части вещества на 20 ч. колатуры.

Если къ отварамъ вообще прибавляются другія фармацевтическія вещества, напр.: соли, экстракты, манна, тинктуры, сиропы и др., то они примѣшиваются къ уже процѣженнымъ отварамъ.

Если прописанъ отваръ съ настоемъ, **Decocto-Infusum**, то изъ веществъ, не содержащихъ летучихъ составныхъ частей, сперва приготовляется отваръ, а вещества, содержащія летучія составныя части, кладутся въ оловянный сосудъ для настоя, на нихъ наливается горячій отваръ, и все это настаивается въ продолженіе $^1/_4$ часа, послѣ чего жидкость процѣживается и въ нее же выжимается остатокъ.

Всѣ отвары приготовляются ex tempore.

Общія замѣчанія. Для превращенія въ жидкую форму растворимыхъ составныхъ частей твердыхъ органическихъ веществъ, эти послѣднія подвергаются дѣйствію, опредѣляемой въ каждомъ отдѣльномъ случаѣ, жидкости (menstruum), какъ воды, вина, спирта и т. д., въ теченіе болѣе или менѣе продолжительнаго времени. Смотря по тому, при какой температурѣ совершается означенное дѣйствіе, операціи эти и получаемыя при этомъ лѣкарственныя формы опредѣляются различными названіями:

1) Maceratio, намачиваніе, производится при обыкновенной температурѣ (15—20°). Подобной обработкѣ подвергаются преимущественно ароматическія и горькія, а также и нѣкоторыя слизистыя вещества. Жидкостями для извлеченія служатъ вода, иногда вино и спиртъ различной крѣпости. Если матеріалъ содержитъ смолистыя вещества, то употребленіе спирта является необходимымъ.

Продолжительность мацераціи опредѣляется бо́льшею или меньшею растворимостью извлекаемыхъ веществъ. Для извлеченія ароматическихъ веществъ можно обыкновенно довольствоваться дѣйствіемъ жидкости въ продолженіе 2—3 часовъ, между тѣмъ какъ смолистыя вещества непремѣнно потребуютъ 12—24 часовъ, даже 2 сутокъ и еще болѣе. Мацераціи подвергаются вещества, служащія для полученія нѣкоторыхъ экстрактовъ и бо́льшаго числа спиртныхъ и эѳирныхъ настоекъ (Tincturae, Vina); наконецъ, она не рѣдко примѣняется также и въ рецептурѣ (Infusum Chinae frigide paratum).

2) Digestio, настаиваніе, отличается отъ предыдущей формы только тѣмъ, что дѣйствіе жидкости на извлекаемый матеріалъ происходитъ при болѣе высокой температурѣ (40—50° C.); оно также примѣняется для обработки ароматическихъ, горькихъ и смолистыхъ веществъ.

Операція производится въ плотно закупориваемой (обыкновенно перевязанной еще пузыремъ) стклянкѣ при частомъ взбалтываніи. Касательно продолжительности операціи имѣетъ значеніе все, сказанное уже выше, при мацераціи. Служитъ для полученія нѣкоторыхъ экстрактовъ, тинктуръ и рецептурныхъ формъ.

3) Infusio, извлеченіе, совершается при дѣйствіи температуры паровой бани, въ продолженіе 5 минутъ, на облитое кипяткомъ врачебное вещество, въ закрытомъ сосудѣ. Эта лѣкарственная форма приготовляется исключительно водою и примѣняется для обработки матеріала, содержащаго преимущественно эѳирныя масла и другія летучія составныя начала, затѣмъ—такихъ частей растенія, которыя вслѣдствіе своего нѣжнаго строенія въ изрѣзанномъ видѣ легко пропитываются и извлекаются горячею жидкостью (напр.: цвѣты и листья); при

приготовленія воднаго настоя твердыхъ частей растенія (напр. корней) послѣднія превращаются въ крупный порошокъ (см. Infusa № 347).

4) Decoctio, вареніе или кипяченіе, происходитъ при нагрѣваніи въ закрытомъ сосудѣ облитаго холодною водою матеріала въ водяной банѣ, имѣющей температуру кипящей воды, въ продолженіе $^1/_2$ часа. Этой операціи подвергаются вещества, лишенныя летучихъ составныхъ частей, которыя при томъ еще, вслѣдствіе своего крѣпкаго и плотнаго строенія, требуютъ болѣе продолжительнаго дѣйствія кипящей воды (напр.: корки, корни, деревья).

Этою же продолжительностью дѣйствія лишь отличается послѣдній способъ отъ предыдущаго способа извлеченія; названіе Decoctio осталось за нимъ съ того времени, когда подобныя врачебныя вещества подвергались продолжительному кипяченію надъ огнемъ въ открытомъ сосудѣ.

Кромѣ четырехъ главныхъ жидкихъ экстракціонныхъ формъ находятъ иногда примѣненіе еще нѣкоторыя комбинаціи, при чемъ обрабатываемое вещество можетъ быть подвергнуто послѣдовательному дѣйствію нѣкоторыхъ изъ описанныхъ выше способовъ. На практикѣ примѣняются слѣдующія формы:

5) Potus s. Ptisana представляетъ очень слабую, жидкую вытяжку, приготовленную по одному изъ главныхъ способовъ и служащую для питья больнымъ и выздоравливающимъ. Она принимается стаканами или чайными чашками и прописывается обыкновенно въ большомъ количествѣ, т. е. отъ $^1/_2$ до 1 литра. Названіе Ptisana происходитъ отъ греческаго Πτισανη, очищенный ячмень, служившій впервые для приготовленія подобныхъ напитковъ (Decoctum Hordei perlati).

6) Infusum s. Decoctum macerationis. Для болѣе полнаго извлеченія, растительный матеріалъ сперва мацерируется съ жидкостью въ продолженіе опредѣленнаго времени, затѣмъ подвергается дѣйствію температуры кипящей воды въ продолженіе 5 минутъ или $^1/_2$ часа.

7) Infuso-Decoctum. Если назначены 2, 3 или болѣе врачебныхъ средствъ, изъ которыхъ нѣкоторыя содержатъ летучія начала, то сперва приготовляется водный настой (Infusum), а изъ выжатаго остатка отваръ (Decoctum) и обѣ жидкости смѣшиваются вмѣстѣ.

8) Decocto-Infusum (см. выше, текстъ фармакопеи).

При **приготовленіи** отваровъ является необходимымъ соблюденіе слѣдующихъ основныхъ правилъ:

a) Извлекаемыя вещества должны быть употребляемы въ измельченномъ видѣ, но свободныя отъ мелкаго порошка и, разумѣется, надлежащаго достоинства.

b) Вещества обливаются и смѣшиваются такимъ количествомъ холодной перегнанной воды, сколько надо для полученія предписаннаго количества колатуры, за исключеніемъ той воды, которая еще потребуется для промыванія остатка, послѣ отжиманій первой жидкости.

c) Для настаиванія употребляются сосуды, не только совершенно чистые и свободные отъ запаха (даже при нагрѣваніи), но и закрываемые подходящею крышкою, на которые при этомъ не дѣйствуютъ обрабатываемые въ нихъ матеріалы. Особенно слѣдуетъ избѣгать употребленія металлическихъ сосудовъ, если декоктъ приготовляется съ кислыми или щелочными жидкостями; въ подобныхъ случаяхъ пользуются фарфоровыми сосудами; изъ металлическихъ примѣняютъ лишь приготовленные изъ чистаго олова, не содержащаго свинца.

d) Нагрѣваніе производится въ открытой водяной банѣ, кипящей при 100 С., но не въ такомъ аппаратѣ, въ которомъ, вслѣдствіе давленія паровъ, существуетъ болѣе высокая температура, такъ что содержимое вставнаго сосуда начинаетъ кипѣть. Если въ исключительныхъ случаяхъ (напр. ночью) является необходимымъ прибѣгать къ пользованію открытымъ огнемъ, то нагрѣваніе производится въ открытыхъ, или только слегка прикрытыхъ сосудахъ, съ наблюденіемъ той предосторожности, чтобы вещество не пристало къ стѣнкамъ или ко дну сосуда и не пригорѣло.

e) Готовый отваръ процѣживается еще теплый, и остатокъ выжимается. (Исключеніе составляетъ Cortex Condurango, который процѣживается только послѣ остыванія, см. стр. 637). Отдѣленіе жидкости отъ твердаго вещества производится или осторожнымъ сливаніемъ первой (Decantatio), что, впрочемъ не всегда оказывается удобнымъ, такъ какъ полное раздѣленіе двухъ составныхъ частей такимъ образомъ оказывается довольно затруднительнымъ, или же жидкость отдѣляется процѣживаніемъ (Colatio); послѣднее производится такъ, что жидкость вмѣстѣ съ твердымъ остаткомъ выливаютъ на колаторку (обыкновенно холщевую), разостланную надъ мензуркою и, послѣ стеченія жидкости, оставшійся на послѣдней твердый остатокъ выжимаютъ рукою или, при болѣе значительныхъ количествахъ, подъ прессомъ. Процѣженная жидкость содержитъ еще мельчайшія частицы твердаго вещества и является немного мутноватою. Чтобы получить въ совершенно прозрачномъ видѣ, ее фильтруютъ послѣ охлажденія сквозь пропускную бумагу.

f) Другія, посторонніе лѣкарственныя вещества прибавляются къ прозрачному, процѣженному или профильтрованному отвару. Исключенія допускаются только въ такихъ случаяхъ, гдѣ подобныя прибавленія имѣютъ цѣлью способствовать процессу извлеченія матеріала (напр. у Decoctum Chinae acidum).

g) Приготовленіе отваровъ въ запасъ, даже на одинъ день, никакъ нельзя допустить, такъ какъ они очень быстро портятся. Они всегда приготовляются ex tempore.

*167. Decoctum Amyli.

Mucilago Amyli. Крахмальный отваръ. Слизь крахмала.

Rp. Amyli Tritici partem unam 1
Aquae destillatae frigidae partes quatuor 4
Aquae destillatae ebullientis partes quadraginta quinque 45

Пшеничный крахмалъ смѣшивается съ холодною водою, затѣмъ примѣшивается кипящая вода и все нагрѣвается до кипѣнія. Получается 50 ч. густоватаго и просвѣчивающаго отвара.

Приготовляется ex tempore.

Крахмальный отваръ употребляется для клистировъ при воспалительныхъ и острыхъ катарральныхъ раздраженіяхъ кишекъ и, какъ противоядіе, при отравленіяхъ бромомъ и іодомъ.

*168. Decoctum Chinae acidum.

Кислый хинный отваръ.

Rp. Corticis Cinchonae rubri grosso modo pulverati partes octo 8
Aquae destillatae sufficientem quantitatem,
Acidi sulfurici diluti, pond. spec. 1,113, partem unam 1

Крупный порошокъ хины варится, въ фарфоровой посудѣ, съ достаточнымъ количествомъ воды, подкисленной разведенною сѣрною кислотою, и приготовляется 60 ч. отвара (колатуры).

Кислый отваръ хины мутенъ, красновато-бураго цвѣта.

Приготовляется ex tempore.

Къ кислому хинному отвару нельзя прибавлять щелочей, магнезіи, извести, такъ какъ ими осаждаются алкалоиды. Принимается по столовой ложкѣ.

*169. Decoctum Quercus aluminatum.

Отваръ дубовой коры съ квасцами.

Rp. Corticis Quercus concisi partes quinque 5
Aquae destillatae sufficientem quantitatem,
Aluminis partem unam 1
Glycerini partes septem 7

Изъ дубовой коры и достаточнаго количества воды приготовляется отваръ, къ которому прибавляются квасцы и глицеринъ. Всего отвара получается 70 ч.

Онъ буръ, мутенъ и въ немъ образуется незначительный осадокъ.

Приготовляется ex tempore.

Употребляется для примочекъ и полосканій.

170. Elaeosacchara.

Маслосахары. Oelzucker. Oléosaccharures.

Смѣси эѳирнаго масла съ сахаромъ приготовляются посредствомъ тщательнаго растиранія въ фарфоровой ступкѣ порошсахара-рафинада съ эѳирнымъ масломъ. На каждые два грама (полъ-драхмы) порошка сахара берется одна капэѳирнаго масла. Такъ приготовляются Elaeosaccharuм Anisi, E. Carvi, E. Feniculi, E. Juniperi, E. Methae piperitae и др.

Для приготовленія Elaeosacchari Citri, E. Rosae E. Aurantii Corticis, E. Aurantii Florum и E. Mcidis, берется на каждые четыре грамма (драхму) сахаодна капля эѳирнаго масла.

Elaeosacchara приготовляются ex tempore.

Подъ названіемъ „Elaeosaccharum“ подразумѣваютъ смѣсь порошка сахара съ эѳирнымъ масломъ.

Приготовленіе маслосахара производится смѣшиваніемъ и растираніемъ составныхъ частей его посредствомъ пестика въ фарфоровой ступкѣ. Для полученія болѣе значительнаго количества помѣщаютъ небольшое количество порошка сахара въ ступку, прибавляютъ эѳирное масло, послѣднее обсыпаютъ новымъ слоемъ сахара и смѣшиваютъ тщательно все при помощи пестика. Затѣмъ прибавляютъ постепенно остальной сахаръ, при постоянномъ растираніи пестикомъ. Подобнымъ образомъ достигается наиболѣе совершенное смѣшиваніе масла съ сахаромъ. Иногда требуется прибавленіе эѳирнаго масла къ водяной жидкости (микстурѣ); наилучшимъ способомъ оказывается въ такомъ случаѣ предварительно растереть масло съ сахаромъ.

Если требуется приготовленіе маслосахара въ количествѣ, не превышающемъ 1 g., то, предварительно взболтавъ штандглазъ съ масломъ, наводятъ посредствомъ пробки на пестикъ незначительное количество, до $^1/_2$ капли, масла.

Кромѣ маслосахаровъ, приведенныхъ въ фармакопеѣ, существуютъ еще нѣкоторые, которые не могутъ быть приготовлены по описанному здѣсь способу. Это слѣдующіе:

Elaeosaccharum Citri corticis s. flavedinis, Elaeosaccharum Aurantii corticis s. flavedinis и Elaeosaccharum Vanillae. Оба первыхъ приготовляются такъ: кускомъ сахара трутъ корку свѣжаго лимона (Fructus Citri) или померанца (Fructus Aurantii), пока сахаръ не будетъ пропитанъ достаточнымъ количествомъ эѳирнаго масла, или наружный, до 2 mm. толстый слой его не приметъ желтаго цвѣта. Этотъ окрашенный слой соскабливается ножемъ. Операцію повторяютъ снова, пока не соберется требуемое количество маслосахара. Въ подогрѣтой фарфоровой ступкѣ послѣдній растирается въ мелкій порошокъ. Elaeosaccharum Vanillae см. Nr. 789.

Такъ какъ находящіяся въ маслосахарѣ въ сильно раздробленномъ видѣ эѳирныя масла на воздухѣ быстро окисляются, то маслосахары должны быть приготовляемы ex tempore.

Такъ наз. смѣшанные порошки, содержащіе маслосахаръ, отпускаются въ стекляныхъ банкахъ съ пробками, содержащіе маслосахаръ раздѣленные порошки—въ такъ наз. восковыхъ капсюляхъ.

Предостереженіе. Указанія фармакопеи не относятся къ Oleum Crotonis (не принадлежащему, впрочемъ, вообще къ эѳирнымъ масламъ), къ Oleum Sinapis и Oleum Sabinae.

171. Electuaria.

Кашки. Latwergen. Electuaires. Confections.

Кашки представляются въ видѣ массы, имѣющей консистенцію меда, и состоятъ изъ смѣси порошковъ, жидкихъ и полужидкихъ веществъ. Кашки служатъ для внутренняго употребленія.

Порошки, входящіе въ составъ кашекъ, сперва смѣшиваются между собою; затѣмъ къ нимъ прибавляются жидкія или полужидкія составныя части и все тщательно смѣшивается въ однообразную массу. Густые экстракты предварительно смѣшиваются съ жидкими веществами и затѣмъ эта смѣсь примѣшивается къ порошкамъ.

Различаютъ густую кашку, Electuarium spissum, мягкую кашку, Electuarium tenue s. molle. Первая не стекаетъ съ ложки, а вторая стекаетъ съ ложки, какъ патока.

Для приготовленія кашекъ служатъ преимущественно растительные порошки, иногда съ примѣсью относительно трудно растворимыхъ солей. Какъ составляющее употребляютъ медъ или сиропъ, Pulpa Prunorum, Pulpa Tamarindorum, приблизительно въ слѣдующемъ отношеніи:

Для полученія кашки требуется приблизительно:

на 1 ч.	растительнаго порошка	3—5 ч.	меда или сиропа.
„ 1 „	„	„	3—6 „	Pulpa Prunorum s. Tamarindorum.
„ 1 „	труднорастворимой соли	1 „	сиропа.
„ 1 „	„	„	2 „	Pulpa.

Смѣшиваніе предписанныхъ порошковъ не представляетъ затрудненій при небольшихъ количествахъ, болѣе значительныя количества смѣшиваются сперва въ ступкѣ, затѣмъ просѣиваются сквозь сито, не очень частое.

Кашка должна представлять совершенно однообразную массу и не содержать комковъ и признаковъ образованія плѣсени или начала броженія. Чтобы препятствовать появленію послѣднихъ, кашку, назначенную для сохраненія, слѣдуетъ нагрѣвать въ водяной банѣ до тѣхъ поръ, пока она не приметъ температуру 80—90°, С. и то не только

поверхностно, а черезъ всю массу. На это потребуется, смотря по количеству кашки, около 1 часа времени. Еще горячею, она затѣмъ помѣщается въ запасные сосуды, лучше всего фарфоровые, съ хорошею глазурью. Мѣстомъ сохраненія служитъ сухой подвалъ.

Кашка не должна находиться въ броженіи и не быть заплесневѣлою. Она принимается удобнѣе всего въ облаткахъ. Кашка, назначенная для людей, отпускается въ фарфоровой банкѣ.

172. Electuarium e Senna.

Electuarium lenitivum s. aperiens s. purgativum. Слабительная кашка. Sennalatwerge. Electuaire lénitif. Confection de Sené. Lenitive electuary.

Rp. Foliorum Sennae pulveratorum partem unam. . . 1
Sirupi simplicis partes quatuor. 4
Pulpae Tamarindorum depuratae partes quinque. 5

Порошокъ сенны сперва смѣшивается съ сахарнымъ сиропомъ, потомъ съ мякотью тамаринда и смѣсь нагрѣвается въ водяной банѣ.

Слабительная кашка имѣетъ зеленовато-бурый цвѣтъ. Содержитъ 10 % сенны.

Сохраняется въ прохладномъ и сухомъ мѣстѣ, въ хорошо закупоренной банкѣ.

Приготовленіе. Мелкій порошокъ сенны тщательно смѣшивается въ подходящей чашкѣ изъ фарфора, олова или эмалированнаго желѣза сперва съ сахарнымъ сиропомъ, затѣмъ прибавляется мякоть тамаринда. Однообразная смѣсь нагрѣвается въ водяной банѣ при помѣшиваніи до тѣхъ поръ, пока вся масса не сдѣлается горячею. Полуостывшую массу помѣщаютъ въ тщательно вычищенный, сухой штандглазъ. Помѣшиваніе во время нагрѣванія является необходимымъ въ виду того, что иначе на поверхности массы можетъ образоваться твердая кора, которую потомъ очень трудно распредѣлить въ остальной массѣ.

Приготовленная такимъ образомъ слабительная кашка сохраняется въ сухомъ и прохладномъ мѣстѣ, значитъ, въ подвалѣ, довольно долго. Не достаточно нагрѣтая кашка очень скоро начинаетъ бродить, особенно въ жаркое время года; въ такомъ случаѣ она должна быть снова нагрѣта въ водяной банѣ.

Свойства. Слабительная кашка должна имѣть зеленовато-бурый цвѣтъ. Это требованіе фармакопеи относится, впрочемъ, только къ свѣжеприготовленной кашкѣ, такъ какъ во время сохраненія она принимаетъ болѣе темный цвѣтъ. Затѣмъ она не должна находиться въ стадіи броженія; въ виду этого ее приготовляютъ лишь въ небольшомъ количествѣ, особенно лѣтомъ, не болѣе, чѣмъ на 2—3 недѣли. Сохраняется она удобнѣе всего въ фарфоровой банкѣ, хорошо выглазированной.

Примѣненіе. Слабительная кашка представляетъ легкое слабительное для дѣтей и для взрослыхъ. Принимается по 5—15 g., лучше всего завернутая въ облатку.

*173. Elixir amarum.

Горькій эликсиръ — Bitteres Elixir. Elixire amer. Bitter elixir.

. Extracti Menyanthae.	2
Extracti Aurantii Corticis singulorum partes duas.	2
Aquae Menthae piperitae partes sedecim.....	16
Spiritus Vini rectificati 70% partes sedecim ...	16
Spiritus aetherei partem unam	1

Оба экстракта растворяются въ смѣси мятной воды и спирта, ѣмъ прибавляется эѳиръ со спиртомъ и жидкость сильно балтывается.

Горькій эликсиръ мутенъ и темно-бураго цвѣта.

При отпускѣ горькій эликсиръ сильно взбалтывается.

Экстрактъ померанцевой корки не помѣщенъ въ послѣднюю фар-опею, его приходится приготовлять по способу предыдущаго изданія: . померанцевой корки настаивается 3 дня съ 4 ч., а слѣдующіе 3 дня 3 ч. 38%-спирта. Профильтрованная вытяжка выпаривается до кон-тенціи густаго экстракта.

Горькій эликсиръ принимается, какъ возбуждающее пищевареніе, 2—3—4 g., по нѣсколько разъ въ день.

174. Elixir Aurantiorum compositum.

irium viscerale Hoffmanni. Сложный померанцевый эликсиръ. Pomeranzen-ir. Hoffmann'sches Magenelixir. Elixire d'oranges composé. Elixir of Orange.

. Flavedinis Aurantiorum concisae partes sex...	6
Corticis Cinnamomi contusi partes duas.....	2
Kalii carbonici depurati partem unam.....	1
Vini Xerensis partes quinquaginta	50
Extracti Gentianae.	1
Extracti Absinthii.	1
Extracti Menyanthae.	1
Extracti Cascarillae, singulorum partem unam ...	1

Померанцевая корка, корица и углекаліевая соль настаи-ются на хересѣ въ продолженіе 8 сутокъ, въ закупоренной клянкѣ, при обыкновенной температурѣ и частомъ взбалтываніи. атѣмъ жидкость сливается, въ нее-же выжимается остатокъ и

хорошо закупоренной и наполненной только до $^3/_4$ стклянкѣ, въ продолженіе 6 дней, при температурѣ около 20—30° С. При этой температурѣ выдѣляется въ указанное время осадокъ на днѣ стклянки; послѣ охлажденія до обыкновенной температуры можно сливать съ осадка почти прозрачную жидкость, которая затѣмъ еще профильтровывается сквозь бумагу; фильтрованіе производится при температурѣ, не ниже 15°. Воронку покрываютъ стекляною пластинкою.

Если смѣсь отстаиваютъ въ продолженіе 6 дней при температурѣ, находящейся ниже 15°, и фильтруютъ затѣмъ при такой же температурѣ, то большая часть анисоваго масла выдѣляется на поверхности жидкости или остается на фильтрѣ. Равнымъ же образомъ и жидкость трудно дѣлается прозрачною при столь низкой температурѣ и фильтруется чрезвычайно медленно.

Приготовленный такимъ образомъ лакричный эликсиръ представляетъ буро-черную, прозрачную жидкость; онъ содержитъ составныя начала лакричнаго корня въ видѣ глицирризинокислаго аммонія. Примѣненіе эликсира, какъ средства отъ кашля—извѣстно.

Elixir pectorale Regis Daniae или Elixir ammoniato-opiatum. По оригинальному рецепту эликсиръ этотъ приготовляется слѣдующимъ образомъ: Tinct. Opii crocat. 1 g.; Elixir cum Extracto Glycyrrhizae 50 g. Misce.

---

176. Emplastra.

Пластыри. Pflaster. Emplâtres. Plasters.

Пластырями называются въ фармацевтической практикѣ пластическія и липкія вещества, отличающіяся отъ мазей болѣе твердою и вязкою консистенціею и служащія для того, чтобы, намазанные тонкимъ слоемъ на холстъ или на лайку, быть приложенными на поверхность тѣла, съ извѣстною лѣчебною цѣлью. Въ составъ пластырей входятъ: смолы, камедистыя смолы, терпентинъ, воскъ, сало, жиры, масла, ртуть, окись свинца, соли, сѣра, мыло, экстракты, камфора, шпанскія мухи, растительные порошки и проч. вещества.

Приготовленіе. Пластыри приготовляются обыкновенно сплавленіемъ отдѣльныхъ составныхъ частей по правиламъ фармацевтическаго искусства. Главнымъ, руководящимъ правиломъ должно служить то, что при приготовленіи пластырей слѣдуетъ избѣгать всякаго превышающаго требуемую температуру нагрѣванія. Поэтому разжижаютъ всѣ, плавящіяся ниже 100° С., составныя части исключительно въ водяной или паровой банѣ.

Къ этимъ составнымъ частямъ принадлежатъ: Cera, Cetaceum, Elemi, Resina Pini, Oleum Cacao, Sebum, Stearinum, Pix navalis, Empl. Plumbi simplex, Terebinthina и др. За то сплавляютъ надъ открытымъ огнемъ: Colophonium, Resina Dammar и Asphaltum, такъ какъ для послѣднихъ температура водяной или паровой бани не достаточно высока. Во время нагрѣванія надъ открытымъ огнемъ вещества помѣшиваются, чтобы препятствовать перегрѣванію или пригорѣнію.

Твердыя вещества, которыя трудно или вовсе не сплавляются, или которыя содержатъ летучія составныя части, какъ напр.: Myrrha, Mastix, Sandaraca, Benzoë, Succinum, Sapo, Opium, растительные порошки и пр. прибавляются въ видѣ мельчайшаго порошка къ расплавленной, не очень горячей пластырной массѣ и соединяется съ нею тщательнымъ смѣшиваніемъ. Камфора, летучія масла, перуанскій бальзамъ и др. всегда примѣшиваются къ полуостывшей массѣ. Камфора предварительно растирается съ жирнымъ масломъ и со спиртомъ, или растворяется въ жидкихъ составныхъ частяхъ пластыря, если таковыя имѣются. Экстракты смѣшиваются сперва отдѣльно съ терпентиномъ и нѣсколькими каплями воды или слабаго спирта и затѣмъ уже примѣшиваются къ полуостывшему пластырю. Камедистыя смолы, какъ Ammoniacum и Galbanum растворяютъ очень часто въ терпентинѣ, прежде чѣмъ прибавить къ пластырной массѣ. Камедистыя смолы въ очищенномъ видѣ, измельченныя или порошкованныя, сплавляются въ водяной банѣ съ терпентиномъ (иногда съ прибавленіемъ небольшаго количества равныхъ частей спирта и воды), хорошо смѣшиваются и прибавляются къ полуостывшей пластырной массѣ при постоянномъ помѣшиваніи.

Полуостывшей пластырной смѣсью называется такая, которая еще тепла и жидка, слѣдовательно, довольно далеко находится отъ температуры застыванія. Температура полуостывшей пластырной смѣси колеблется между 60—70° C. Если въ назначенной для выкатыванія пластырной массѣ находится воскъ, то готовая масса помѣшивается до полнаго остыванія. Иначе она сдѣлается при застываніи хрупкою и тогда очень трудно поддается выкатыванію.

Въ общемъ слѣдуетъ придерживаться правила — употреблять всѣ составныя части пластыря въ возможно чистомъ видѣ. Употребляютъ, слѣдовательно, напр.: фильтрованное бычачье сало и фильтрованный воскъ, порошкованную канифоль, очищенныя камедистыя смолы. Несмотря на все это, пластырныя массы еще процѣживаются сквозь не очень густую марлю, или, что еще лучше, сквозь шерстяную или фланелевую колаторку. Постороннія вещества, которыя нельзя удалить описаннымъ способомъ (напр. у Empl. Plumbi simpl.), устраняются отстаиваніемъ. Съ остывшей пластырной массы соскабливаютъ ножемъ, содержащія постороннія вещества, нижній и верхній слои.

Такъ какъ для липкости и прочности пластыря существенное значеніе имѣетъ отсутствіе воды, т. е. влаги, то употребляютъ вещества, возможно свободныя отъ воды, напр. фильтрованный воскъ. По той же причинѣ употребляютъ растительные и животные порошки въ возможно просушенномъ видѣ. Объ удаленіи воды изъ пластырей см. ниже.

Промываніе и мѣсеніе пластырей. Нѣкоторыя пластыри, при полученіи которыхъ образуется глицеринъ, освобождаются отъ послѣдняго промываніемъ. Послѣднее производится такъ, что полужидкую еще пластырную массу помѣщаютъ въ теплую воду и мѣсятъ, замѣняя послѣднюю чистою, до тѣхъ поръ, пока пластырь не лишится сладкаго вкуса при дотрогиваніи къ нему языкомъ. Промываніемъ при помощи 25%-спирта могутъ быть удалены послѣдніе слѣды глицерина. Промытый пластырь обыкновенно снова сплавляется и освобождается отъ воды продолжительнымъ нагрѣваніемъ въ водяной банѣ (см. Empl. Plumbi simpl.).

Если-же промытому такимъ образомъ пластырю дали бы просто застыть, то онъ принялъ бы зернисто-кристаллическое строеніе, и было бы трудно, изъ него выкатывать палочки. Для устраненія этого неудобства, полуостывшую пластырную массу подвергаютъ „мѣсенію“. Мѣсеніемъ достигается то, что остывшій пластырь из-

лучаетъ вязкопластическую консистенцію, дающую возможность, изъ него выкатывать палочки.

При промываніи и мѣсеніи пластырей никогда не слѣдуетъ вливать еще жидкую массу въ холодную воду, напротивъ, массу помѣшиваютъ, пока она не приметъ полужидкую консистенцію, затѣмъ помѣщаютъ на мокрую пергаментную бумагу, выстланную на мокрый столъ, и подвергаютъ означенной обработкѣ. Такимъ образомъ избѣгается употребленіе лишней воды и всетаки препятствуется прилипанію пластыря къ подкладкѣ. Послѣ этого, если пластырь выкатывается рукою, его развѣшиваютъ на небольшіе куски, напр. по 60 g. каждый, которые кладутъ въ теплую воду, чтобы они не застыли слишкомъ скоро.

Формованіе пластырей. Для отпуска пластырей публикѣ, имъ придаютъ извѣстную форму или палочекъ или плитокъ, или намазываютъ ихъ на подкладку.

а) Пластыри въ палочкахъ. Послѣднюю форму придаютъ пластырнымъ массамъ, сохраняющимъ ее при храненіи, при надлежащихъ условіяхъ. Не подходящими для превращенія въ палочки оказываются пластыри, содержащіе много смолы.

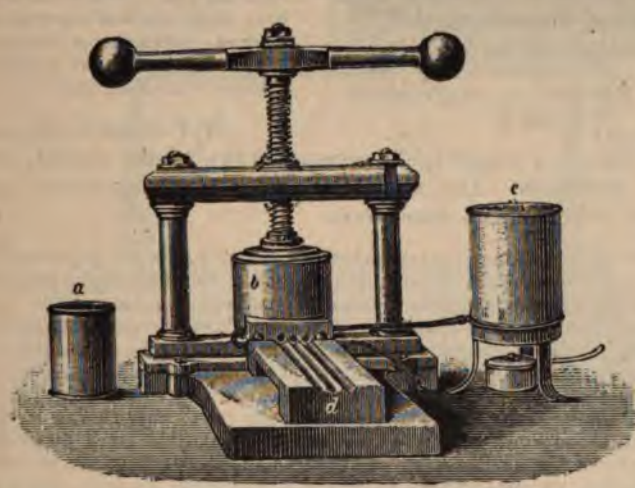


Рис. 137. Пластырный прессъ фабрики R. Liebau въ Хемницѣ.

Пластырную массу превращаютъ въ палочки въ аптечной лабораторіи посредствомъ выкатыванія рукою. Для этого служитъ гладко выстроганная доска изъ твердаго дерева, при помощи воды или, что еще лучше, мокрой пергаментной бумаги. Чтобы получить палочки, по возможности одинаковой длины и толщины, пластырную массу раздѣляютъ на куски опредѣленнаго вѣса и изъ послѣднихъ же выкатываютъ палочки. Чтобы препятствовать прилипанію пластырной массы къ доскѣ или къ пергаментной бумагѣ, та и другая предварительно намачиваются водою или, при нѣкоторыхъ пластыряхъ, натираются слегка масломъ. Для облегченія выкатыванія и для полученія возможно ровныхъ и гладкихъ палочекъ, употребляется такъ наз. катокъ.

Процессъ выкатыванія совершается гораздо легче въ холодное время года, чѣмъ въ жаркое, такъ какъ въ первомъ случаѣ палочки легче сохраняютъ свою форму. Общимъ правиломъ надо считать то, что пластыри, содержащіе глицеринъ, скорѣе теряютъ форму, чѣмъ пластыри, свободные отъ глицерина. Равнымъ же образомъ пластыри, бѣдные водою, выкатываются значительно легче и удобнѣе, чѣмъ богатые водою.

Первоначально липкій и мягкій пластырь принимаетъ со временемъ консистенцію, сдѣлающую его удобнымъ для сохраненія, что зависитъ отъ того, что наружные слои мало-по-малу лишаются своей воды и, вслѣдствіе того, образуютъ твердый покровъ вокругъ мягкой серединки.

Въ нѣкоторыхъ крупныхъ лабораторіяхъ за-границею, пластыри въ палочкахъ добываются при помощи такъ наз. пластырнаго пресса. При пользо-

ваніи такимъ прессомъ получаются болѣе равномѣрныя палочки и выигрывает времени. Разумѣется, что при уходѣ за такимъ аппаратомъ требуются нѣкото кость и опытность.

Подобные пластырные прессы изготовляются, между прочимъ, на R. Liebau въ Хемницѣ, въ Германіи. Конструкція ихъ заключается въ томъ, помощи цилиндра (a) формуютъ изъ безводной пластырной массы цилиндръ, вставляютъ въ помѣщеніе (b) Если пластырная масса имѣетъ надлежащу стенцію, то при натягиваніи прессоваго рычага выдавливаются изъ отверст тырныя палочки. Сосудъ (c) имѣетъ цѣлью охлаждать или нагрѣвать п цилиндръ, посредствомъ притока холодной или теплой воды. Къ каждому пре лагается подробное наставленіе къ употребленію. Рис. 137.

Рис. 138. Машинка для разрѣзыванія пластырей.

Раздѣленіе палоч куски одинаковой длины прои или разрѣзываніемъ ножемъ пр щемся передвиженіи палочекъ ил ствомъ особой машины дл рѣзыванія пластырей, Разрѣзываемая палочка кладет лубленіе (b), длина отрѣзываем ковъ опредѣляется переставлені вижной части (a) и палочка вается ножемъ (c), въ который тонкая стальная струна.

b) Разливаніе въ ки производится у пластырей, содержащихъ много смолы, особ такъ наз. цератовъ. Для полученія красивыхъ плитокъ поль однимъ изъ слѣдующихъ способовъ:

1) Шоколадную форму, раздѣленную на квадраты перегородками, пок листомъ станіоля (блестящею стороною на верхъ), выравниваютъ мягкимъ цемъ и, придерживая листъ одною рукою въ срединѣ, выглаживаютъ углы Такимъ образомъ получается станіолевый покровъ, точно соотвѣтствующій ф формѣ. Теперь вливаютъ въ приготовленную подобнымъ способомъ форму и количество полуостывшей пластырной массы, оставляютъ въ прохладномъ мѣс часа, вынимаютъ застывшій пластырь и снимаютъ съ него станіоль (по E. rich'y). Упрощеніе этого способа состоитъ въ томъ, что жестяную фор раютъ мыльнымъ спиртомъ и послѣднему даютъ высохнуть. Слой мыла такж храняетъ форму отъ прилипанія къ ней пластырной массы, такъ что застывшi легко вынимаются, но поверхность послѣднихъ выходитъ не такъ гладкою, употребленіи станіоля.

2) E. Mylius рекомендуетъ слѣдующее приспособленіе для разлива стырей и цератовъ, также заслуживающее вниманія.

Прочную металлическую рамку, натертую со внутренней стороны натроновымъ мыломъ, покрываютъ листомъ сухой, тонкой пергаментной бум много шире самой рамки. На эту рамку надѣваютъ другую, немного шире, рачиваютъ полученную такимъ образомъ коробку, въ которой дно образуетс ментною бумагою, помѣщаютъ на вѣсы и отвѣшиваютъ въ нее полуостыш стырную массу. Совершенно остывшую массу раздѣляютъ еще въ формѣ на ква участки, посредствомъ линейки и остраго ножа. Наружная рамка теперь сн плитка выдавливается изъ внутренней рамки и освобождается отъ перга бумаги. Подобныя рамки сдѣлаетъ по заказу любой механикъ.

3) Если не имѣется въ распоряженіи никакихъ формъ, то дѣлаютъ изъ кой, крѣпкой писчей бумаги капсулы любой величины, вытираютъ мягкимъ мыломъ или глицериновою мазью и вливаютъ въ нихъ опредѣленно чество полуостывшей пластырной массы. Неудобство этого простаго способа чается въ томъ, что наполненными теплымъ пластыремъ капсулями трудно управ сверхъ того, плитки при остываніи по бо́льшей части изгибаются. Послѣднему чемъ, препятствуется тѣмъ, что капсулы, поставленныя въ одинъ рядъ, послѣ вания пластыря покрываютъ дощечками, на которыя кладутъ соотвѣтственную тя

Намазываніе пластырей. Намазываніе пластырей—за исклю емъ нѣкоторыхъ, требуемыхъ иногда въ рецептурѣ—перешло изъ

течной лабораторіи почти цѣликомъ въ спеціальныя заведенія. И на самомъ дѣлѣ, операція эта требуетъ, кромѣ довольно значительной опытности и навыка работника, еще приспособленій, по большей части отсутствующихъ въ обыкновенной аптечной лабораторіи.

Наиболѣе важнымъ свойствомъ намазаннаго пластыря является то, чтобы въ свѣжеприготовленномъ видѣ онъ не былъ очень липкимъ, такъ, чтобы его можно было укладывать безъ неудобствъ для пересылки. Но съ другой стороны, во время сохраненія пластырь не долженъ терять липкости, и пластырный слой не долженъ отставать отъ своей подкладки.

Подкладкою для намазанныхъ пластырей служитъ обыкновенно бумажная матерія (каленкоръ), рѣдко другая матерія, какъ напр., шелкъ, или парусина въ нѣкоторыхъ случаяхъ при липкомъ пластырѣ. Матерія раздѣляется при помощи машины, или просто рукой, на куски требуемой длины и ширины и послѣдніе передъ намазываніемъ обыкновенно еще выглаживаются утюгомъ.

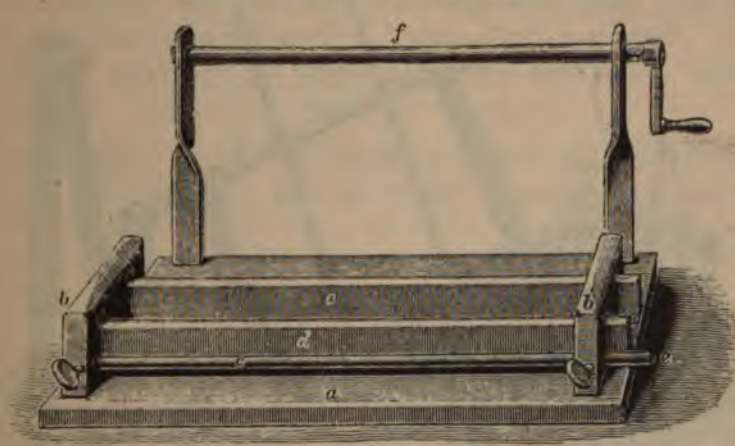


Рис. 139. Пластырная машинка I, фабрики R. Liebau въ Хемницѣ: (a) чугунная доска; (b) стойки для вставленія линеекъ (c) и (d); (e) газовая труба для нагрѣванія передней линейки (d); (f) веретено для наматыванія матеріи.

Чтобы получить пластырь, обладающій всѣми выше указанными преимуществами, является необходимымъ, чтобы пластырная масса имѣла подходящій составъ. Рецепты для составленія подобныхъ пластырныхъ массъ держатся владѣльцами ихъ въ тайнѣ. Но, сколько извѣстно изъ многочисленныхъ опытовъ, опубликованныхъ въ текущей литературѣ, для полученія намазанныхъ пластырей, не очень липкихъ въ началѣ, но сохраняющихъ свою липкость, необходимо требуется, чтобы составныя части пластырной массы были свободны отъ воды и глицерина. См. Empl. adhaesivum и Empl. Plumbi simplex.

Намазываніе пластырей производится при приготовленіи въ большихъ размѣрахъ сложными аппаратами и приспособленіями. Для приготовленія пластыря, случайно потребованнаго и не имѣющагося въ запасѣ, находится въ каждой аптекѣ такъ наз. пластырная машинка. Изъ многочисленныхъ подобнаго рода аппаратовъ, приводимъ здѣсь только нѣкоторые изъ болѣе сложныхъ, новѣйшей конструкціи, предполагая, что болѣе простые извѣстны каждому фармацевту.

Наиболѣе простою конструкціею и удобопримѣнимостью отличаются пластырныя машинки подъ № I и II, (рис. 139 и 140), изготовляемыя фирмою R. Liebau въ Хемницѣ, въ Германіи. Собственно машинка состоитъ изъ гладко отшлифованной чугунной доски; на обоихъ концахъ доски находятся стойки, въ которыя вставлены двѣ тщательно отшлифованныя линейки. Въ передней части стойки укрѣплена мѣдная труба съ мельчайшими дырочками, для нагрѣванія передней линейки посредствомъ газа или бензина. На задней части находится приспособленіе для наматыванія матеріи, предназначенной для намазыванія. Матерію помѣщаютъ между линейками доскою и наливаютъ на нее жидкую пластырную массу, но необходимо, чтобы при намазываніи участвовали два лица, изъ которыхъ одно протягиваетъ матерію, между тѣмъ какъ другое ее медленно спускаетъ съ веретена, держа послѣднее за рукоятку. Чистка машинки не затруднительна. Установка линеекъ производится или пристроенными на обѣихъ сторонахъ винтами, или подставленіемъ подъ линейки кусковъ карточной или другой крѣпкой бумаги. Вставленіемъ задвижекъ между линейками машины № II (рис. 140), получается возможность, безъ лишней траты пластыря намазывать широкія или узкія полосы пластыря, [1]).

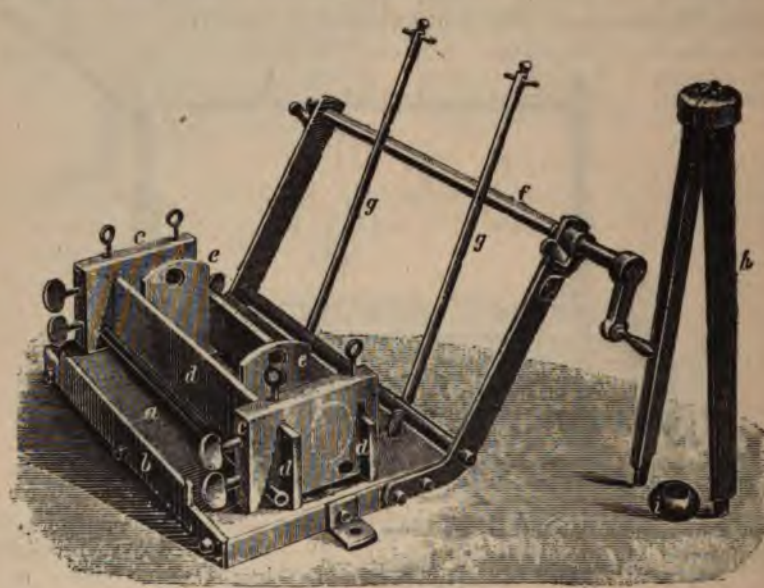


Рис. 140. Пластырная машинка II, фабрики R. Liebau въ Хемницѣ: (e) и (g) представляютъ приспособленія для установленія желаемой ширины намазываемаго пластыря; (h) служитъ для укрѣпленія свободнаго конца матеріи.

Сохраненіе. Пластыри сохраняются въ сухомъ и прохладномъ мѣстѣ въ ящикахъ изъ дерева, или жести—для пластырей съ летучими составными частями. Въ эти ящики они укладываются такъ, что между двумя слоями пластыря находится листъ парафиновой или твердой простой бумаги. Пластыри съ растительными порошками, порошкомъ шпанскихъ мухъ, не плѣсневѣютъ, если они сохраняются надъ ѣдкою известью.

---

[1]) Всѣ описанныя здѣсь машинки можно получить въ спеціальной торговлѣ Р. Ниппе и К°, преемникъ А. Эбергардъ, въ С.-Петербургѣ.

*177. Emplastrum adhaesivum.

plastrum glutinans s. resinosum. Липкій пластырь. Heftplaster. Emplâtre adhésif ou agglutinatif. Adhaesive plaster.

). Emplastri Plumbi simplicis partes quatuor..... 4
Colophonii partem unam..... 1

Простой свинцовый пластырь растапливается на слабомъ нѣ до испаренія всей воды, что узнается по совершенному чезанію пѣны и по просвѣчиваемости массы. Затѣмъ прибав-ется канифоль, все смѣшивается и еще нѣсколько нагрѣвается, слѣ чего масса разливается въ бумажныя капсулы.

Липкій пластырь въ кускахъ имѣетъ буроватый цвѣтъ; въ мазанномъ видѣ цвѣтъ его желтоватый.

Примѣчаніе. Липкій пластырь со временемъ засыхаетъ, по-му при растапливаніи его, съ цѣлью полученія намазаннаго ластыря (Emplastrum extensum), допускается прибав-ніе около 3% вазелина. Липкій пластырь долженъ быть нама-нъ на каленкоръ или холстъ, въ видѣ тончайшаго слоя.

Исторія. Греки и римляне пользовались смѣсями воска со смолами, въ Ев-нѣ до средины прошлаго столѣтія—свинцовымъ пластыремъ, намѣсто теперешняго шкаго. Пластырная смѣсь подъ спеціальнымъ названіемъ Empl. adhaesivum встрѣ-тся впервые во второй половинѣ истекшаго столѣтія. Въ первое время приго-товляли липкій пластырь изъ 2 ч. свинцоваго пластыря и 1 ч. сосновой смолы, чѣмъ прибавляли немного терпентина, который, однако, придавалъ пластырю раз-жающія свойства. Впослѣдствіи замѣтили вредное вліяніе, производимое присут-ствіемъ влаги и глицерина на липкость и на прочность липкаго пластыря. Вслѣдствіе го начали примѣнять старый свинцовый пластырь, лишенный влаги при продол-жительномъ храненіи и, на основаніи опытовъ Mohr'a и Jungclaussen'a, новое изданіе германской фармакопеи предписало приготовленіе послѣдняго изъ линовой кислоты и окиси свинца, въ которомъ, въ силу естественнаго порядка вещей, присутствіе глицерина было невозможнымъ. Въ послѣднее время начали поль-зоваться свинцовымъ пластыремъ, освобожденнымъ отъ глицерина и воды промыва-ніемъ и послѣдовательнымъ нагрѣваніемъ; этотъ способъ былъ выбранъ и нашею акопеею.

Приготовленіе. Приготовленіе не представляетъ никакихъ за-трудненій, если точно придерживаются предписаній фармакопеи и упо-требляютъ свинцовый пластырь, совершенно свободный отъ глицерина и воды. Равнымъ же образомъ не должна содержать влаги канифоль.

Если липкій пластырь содержитъ воду или глицеринъ, то въ свѣже-намазанномъ видѣ онъ оказывается очень липкимъ, но въ скоромъ вре-мени высыхаетъ, теряетъ свою липкость и дѣлается хрупкимъ.

Самое главное, что требуется отъ хорошаго липкаго пластыря, это то, чтобы онъ, намазанный на холстъ, при свертываніи не склеился

и чтобы онъ сохранялъ свою липкость при продолжительномъ храненіи. Имѣющіеся въ продажѣ подобнаго рода продукты въ этомъ отношеніи ничего не оставляютъ желать лучшаго. Составъ нашей фармакопеи даетъ удовлетворительный препаратъ; но главною причиною успѣха является точное исполненіе того требованія, чтобы готовая масса была свободна отъ глицерина и воды.

Многими предпочитается способъ германской фармакопеи, которымъ можно пользоваться, гдѣ это оказывается возможнымъ и удобнымъ: 100 ч. свободнаго отъ воды и глицерина свинцоваго пластыря растапливаютъ въ паровой банѣ съ 10 ч. желтаго воска. Затѣмъ сплавляютъ надъ небольшимъ огнемъ 10 ч. даммара, 10 ч. канифоли, прибавляютъ 1 ч. терпентина, нагрѣваютъ при помѣшиваніи до исчезновенія образовавшейся пѣны, т. е. до улетучиванія влаги, процѣживаютъ, если нужно, и прибавляютъ къ выше указанной массѣ, помѣшивая до остыванія. — Даммаръ отличается свойствомъ, имѣть твердую консистенцію при обыкновенной температурѣ, а размягчаться при нагрѣваніи до температуры тѣла.

Приводимъ здѣсь еще способъ, дающій, будто, удовлетворительный во всѣхъ отношеніяхъ липкій пластырь для намазыванія (изъ Pharm. Ztg. 1890, p. 371). 4500 g. олеиновой кислоты, застывающей при 8—10°, и 2500 g. окиси свинца смѣшиваютъ, не нагрѣвая, и оставляютъ въ сторонѣ, пока масса не сдѣлается твердою. Послѣ этого ее нагрѣваютъ въ паровой банѣ до образованія пластыря и до полнаго связыванія окиси свинца. Затѣмъ растапливаютъ въ водяной банѣ: 2500 g. свинцоваго пластыря, 2500 g. бѣлильнаго пластыря, 1500 g. сосновой смолы, 750 g. канифоли, 250 g. бычачьяго сала и нагрѣваютъ до удаленія всей воды. Къ этой массѣ прибавляютъ приготовленный раньше олеиновый пластырь и нагрѣваютъ надъ открытымъ огнемъ до образованія однообразной массы.

*178. Emplastrum Cantharidum ordinarium.

Emplastrum vesicatorium ordinarium. Обыкновенный пластырь шпанскихъ мухъ. Spanischfliegenpflaster. Blasenpflaster. Emplâtre de cantharides. Emplâtre vésicatoire ou épispastique. Blistering plaster. Vesicatory.

Rp. Cerae flavae	8
Colophonii, singulorum partes octo	8
Sebi bovini partes quatuor	4
Terebinthinae laricinae partes duas	2
Cantharidum pulveratarum partes octo	8

Воскъ, канифоль и сало растапливаются въ водяной банѣ, до испаренія всей влаги, послѣ чего прибавляются терпентинъ и порошокъ шпанскихъ мухъ, предварительно высушенный при

24 — 30°, и смѣсь оставляется около часа въ водяной банѣ. Затѣмъ масса помѣшивается до тѣхъ поръ, пока не остынетъ, и изъ нея выкатываются, посредствомъ жирнаго масла, цилиндрическія палочки.

Пластырь шпанскихъ мухъ мягокъ и равномѣрно смѣшанъ. Содержитъ 26,6% шпанскихъ мухъ.

Пластырь шпанскихъ мухъ очень легко плѣсневѣетъ, если онъ содержитъ даже слѣды влаги. Поэтому составныя части его должны быть свободны отъ воды; преимущественно желтый воскъ и терпентинъ всегда содержатъ болѣе или менѣе влаги.

Въ виду этого употребляютъ профильтрованный воскъ и терпентинъ, освобожденный отъ воды предварительнымъ нагрѣваніемъ, или пластырную смѣсь освобождаютъ отъ влаги, нагрѣвая ее, передъ прибавленіемъ шпанскихъ мухъ, въ продолженіе 1 часа надъ небольшимъ огнемъ; нагрѣваніе же въ водяной банѣ, требуемое фармакопеею, не будетъ достаточнымъ.

Не очень крупный порошокъ шпанскихъ мухъ освобождается отъ влаги нагрѣваніемъ въ теченіе ½ дня при 20 — 25°, разсыпанный въ тонкомъ слоѣ, прежде чѣмъ его прибавлять къ пластырной смѣси.

Послѣ дигерированія шпанскихъ мухъ съ пластырной смѣсью въ водяной банѣ въ продолженіе 1 часа, для извлеченія и растворенія дѣйствующаго начала первыхъ, готовая масса помѣшивается до тѣхъ поръ, пока она не остынетъ. Иначе масса сдѣлается хрупкою, какъ уже было объяснено на стр. 676.

Изъ пластыря выкатываютъ цилиндрическія палочки при помощи оливковаго масла, когда пластырь, вообще не очень твердый, совершенно остылъ и послѣ этого еще постоялъ около ½ дня. По окончаніи выкатыванія рабочій сейчасъ-же долженъ умывать руки мыломъ, чтобы на нихъ не образовались пузыри. Маковое или льняное масла, какъ высыхающія, не годятся для выкатыванія, потому что съ ними легко можетъ образоваться твердая кора на поверхности пластыря.

Если пластырь шпанскихъ мухъ, содержащій только слѣды влаги, сохраняется въ не совершенно сухомъ мѣстѣ, то онъ плѣсневѣетъ. Послѣднее устраняется сохраненіемъ его подъ ѣдкою известью.

Вмѣсто не всегда одинаково дѣйствующаго порошка шпанскихъ мухъ E. Dieterich предлагаетъ употребленіе кантаридина; 1 ч. кантаридина соотвѣтствуетъ 200 ч. шпанскихъ мухъ и рецептъ для приготовленія **Empl. Cantharidini** получается въ слѣдующемъ видѣ: 1 ч. кантаридина, 100 ч. бычачьяго сала, 400 ч. желтаго воска и 100 ч. венеціанскаго терпентина. Кантаридинъ растирается съ нѣсколькими каплями эѳира и прибавляется въ готовой массѣ, въ которой онъ при нагрѣваніи до 80° легко растворяется.

Свинцовый пластырь растапливается на слабомъ огнѣ, до испаренія всей влаги; затѣмъ прибавляется бѣлый воскъ, канифоль и терпентинъ, при постоянномъ помѣшиваніи, и къ полуостывшей смѣси прибавляется растертая ртуть съ ланолиномъ и свинымъ жиромъ. Изъ полученной однообразной массы выкатываются, посредствомъ жирнаго масла, цилиндрическія палочки.

Ртутный пластырь имѣетъ сѣрый цвѣтъ. Содержитъ 20% ртути.

Въ этомъ пластырѣ не должны быть замѣтны, для не вооруженнаго глаза, шарики металлической ртути.

Растираніе ртути съ ланолиномъ и жиромъ производится въ чугунномъ котлѣ или фарфоровой ступкѣ и происходитъ довольно быстро и легко, вслѣдствіе присутствія ланолина. Ртуть прибавляется при растираніи къ жирной массѣ постепенно, небольшими порціями; слѣдующая порція только послѣ полнаго исчезновенія предыдущей. Растираніе производится, если можно, безъ перерыва и считается оконченнымъ, когда при увеличеніи въ 5 разъ въ тонкомъ слоѣ болѣе не замѣчаются шарики ртути.

Готовая ртутная смѣсь прибавляется небольшими порціями къ полуостывшей смѣси свинцоваго пластыря съ бѣлымъ воскомъ, терпентиномъ и канифолью, предварительно совершенно освобожденной отъ влаги, нагрѣваніемъ на слабомъ огнѣ, и помѣшивается до полнаго остыванія массы. Изъ готовой массы выкатываются при помощи воды (масла (?) по фармакопеѣ) палочки.

При приготовленіи не слѣдуетъ пользоваться сосудами изъ мѣди, олова и др. подобныхъ металловъ.

Если требуется намазываніе ртутнаго пластыря, то его размягчаютъ подъ теплою водою и размазываютъ на подкладкѣ при помощи слабо-подогрѣтаго ножа. Также и пластырная машинка нагрѣвается по возможности осторожно. При сплавленіи или размазываніи горячимъ ножемъ ртуть выдѣляется и соединяется въ шарики.

Свѣже приготовленный ртутный пластырь имѣетъ сѣрый цвѣтъ. Онъ свѣтлѣе пластыря старой фармакопеи, по которой его приготовляли съ желтымъ воскомъ. Со временемъ онъ становится на поверхности зеленоватымъ, что зависитъ отъ присутствія терпентина. Въ началѣ мягкій и липкій, ртутный пластырь сдѣлается со временемъ твердымъ и хрупкимъ.

---

*182. Emplastrum Meliloti.

Донниковый пластырь. Melilotenpflaster.

Rp. Cerae flavae 3
Colophonii, singulorum partes tres 2
Olei Olivarum viridis partes duas 1
Herbae Meliloti concisae partem unam 1

Воскъ, канифоль и деревянное масло растапливаются въ водяной банѣ; къ нимъ прибавляется изрѣзанная трава донника, масса подогрѣвается въ продолженіе нѣсколькихъ часовъ, выжимается и процѣживается въ бумажныя капсулы.

Донниковый пластырь имѣетъ зеленовато-бурый цвѣтъ.

О разливаніи пластырей въ плиточки см. замѣчанія на стр. 678.

Въ ручной продажѣ требуется мелилотный пластырь красиваго зеленаго цвѣта. Такой пластырь получается прибавленіемъ къ нагрѣваемой массѣ свѣжихъ зеленыхъ частей растеній, травы, зеленыхъ листьевъ, шпината или просто подкрашиваніемъ продажнымъ хлорофилломъ. Окрашиваніе посредствомъ куркумы и индиго нельзя рекомендовать, потому что такая окраска амміакомъ превращается въ бурый цвѣтъ.

---

183. Emplastrum Plumbi compositum.

Emplastrum Lithargyri compositum. Emplastrum diachylon compositum s. gummosum, s. gummi-resinosum. Сложный свинцовый или гуммозный пластырь. Gummipflaster. Diachylonpflaster. Emplâtre de plomb composé. Gum-plaster. Diachylon.

Rp. Emplastri Plumbi simplicis partes viginti quatuor 24
Cerae flavae partes tres..... 3
Gummi-resinae Ammoniaci depuratae..... 2
Gummi-resinae Galbani depuratae..... 2
Terebinthinae communis, singularum partes duas. 2

Камедистыя смолы и терпентинъ медленно растапливаются въ водяной банѣ. Свинцовый пластырь и воскъ отдѣльно растапливаются въ водяной банѣ. Послѣдняя смѣсь, въ полуостывшемъ видѣ, мало-по-малу примѣшивается къ смѣси камедистыхъ смолъ съ терпентиномъ, послѣ чего изъ остывшей массы выкатываются цилиндрическія палочки.

Гуммозный пластырь вязокъ, липокъ, однообразенъ и буро-желтаго цвѣта. Со временемъ пластырь темнѣетъ. Содержитъ около 12% камедистыхъ смолъ.

Полученіе однообразнаго, хорошаго гуммознаго пластыря не представляетъ затрудненій. Порошкованныя камедистыя смолы въ чистомъ видѣ не растворяются ни въ свинцовомъ пластырѣ, ни въ воскѣ, ни въ смѣси этихъ двухъ веществъ, но растворяются по большей части въ терпентинѣ, содержащемъ, какъ извѣстно, немного воды. Это незначительное содержаніе воды и прибавленіе, при надобности, еще 1—2 ч. послѣдней, облегчаютъ размягченіе и раздѣленіе подогрѣтыхъ и жидкихъ смолъ. Нѣкоторыми утверждается, будто послѣднія растворяются также

въ тепломъ свинцовомъ пластырѣ, но это происходитъ лишь отчасти, настолько, насколько свинцовый пластырь содержитъ еще влаги и глицерина, превращающихъ камедистыя смолы въ состояніе эмульсіи.

Чтобы получить по способу фармакопеи хорошій пластырь, поступаютъ слѣдующимъ образомъ:

Порошкованныя или очищенныя камедистыя смолы нагрѣваются въ закрытомъ сосудѣ въ водяной банѣ, пока онѣ не получатъ консистенцію густаго экстракта. Затѣмъ окрапываютъ ихъ, на каждыя 20 ч. приблизительно 1 ч. воды. Къ размягченнымъ камедистымъ смоламъ прибавляютъ терпентинъ. Послѣдній разжижается и примѣшивается къ смоламъ посредствомъ подогрѣтаго желѣзнаго шпаделя. При температурѣ, находящейся ниже 100° (при 90—100°) образуютъ смолистыя части камедистыхъ смолъ съ терпентиномъ прозрачную, а послѣ прибавленія воды, мутноватую смѣсь. Къ приготовленному такимъ образомъ раствору камедистыхъ смолъ прибавляютъ теперь, нагрѣтую до 70—80° С. смѣсь свинцоваго пластыря съ воскомъ, при постоянномъ помѣшиваніи, вынимаютъ сосудъ изъ водяной бани и продолжаютъ помѣшиваніе до полнаго остыванія. Очень важнымъ при этомъ и для полученія хорошаго гуммознаго пластыря, необходимымъ, — что понятно, впрочемъ, само собою — является здѣсь употребленіе камедистыхъ смолъ наивысшаго качества.

При нагрѣваніи надъ открытымъ огнемъ и въ металлическомъ сосудѣ смолы легко перегрѣваются или пригараютъ, образуютъ съ терпентиномъ зернистую массу или выдѣляются изъ послѣдняго въ видѣ черныхъ или бурыхъ зернышекъ и придаютъ пластырю некрасивый видъ. Процѣживаніе такого пластыря для удаленія зернышекъ приноситъ мало пользы.

При сплавленіи готоваго гуммознаго пластыря въ водяной банѣ онъ нисколько не теряетъ своего хорошаго вида, но при нагрѣваніи выше 100° камедистыя составныя части выдѣляются въ видѣ зернышекъ и пластырь получаетъ незначительный видъ. По этому слѣдуетъ избѣгать сплавленіе гуммознаго пластыря надъ открытымъ огнемъ. Изъ готоваго пластыря выкатываются, посредствомъ воды, палочки. Со временемъ онъ высыхаетъ и дѣлается хрупкимъ.

184. Emplastrum Plumbi simplex.

Emplastrum Lithargyri s. diachylon simplex. Emplastrum Oxydi Plumbi. Простой свинцовый пластырь. Bleipflaster. Emplâtre simple. White diachylon.

Rp. Olei Olivarum viridis,
Adipis suilli,
Plumbi oxydati subtilissime pulverati, *singulorum* partes aequales.

Мельчайшій порошокъ окиси свинца смѣшивается съ водою и оставляется на 24 часа въ объемистомъ мѣдномъ котлѣ. За-

ъ прибавляется деревянное масло и свиной жиръ, все варится, постоянномъ помѣшиваніи жидкости деревянною лопаткою, бы окись свинца не осѣла на дно котла. Кипяченіе, съ приленіемъ по временамъ горячей воды, продолжается до совернаго исчезновенія частичекъ окиси свинца и образованія стыря, при чемъ цвѣтъ жидкости мало-по-малу становится оватымъ. Вмѣстѣ съ тѣмъ, если влить нѣсколько капель рячей жидкости въ холодную воду, то она даетъ пластическую, ѣе не маркую и не прилипающую къ пальцамъ массу. Наконецъ, полуостывшая масса мѣсится съ чистою водою, снова слабо грѣвается и выливается въ бумажныя капсулы.

Свинцовый пластырь долженъ имѣть бѣловатый цвѣтъ и ершенно однообразную консистенцію. Не долженъ быть маръ, жирнымъ, пригорѣлымъ и бурымъ, а также не долженъ ержать частичекъ окиси свинца.

Исторія. Древніе греки уже приготовляли липкій пластырь посредствомъ кипенія окиси свинца и жира съ растительными соками (διὰ χυλῶν, со сокомъ).

Приготовленіе. Приготовленіе свинцоваго пластыря можно произвести троякимъ образомъ. Во первыхъ, кипяченіемъ смѣси окиси винца, жира и воды надъ открытымъ огнемъ; во вторыхъ, нагрѣваніемъ смѣси въ водяной банѣ; въ третьихъ, разложеніемъ жиро-натроннаго мыла растворомъ свинцоваго сахара.

Наиболѣе старый, почти всегда примѣняемый и помѣщенный въ макопею способъ приготовленія заключается въ кипяченіи окиси винца и жировъ при прибавленіи воды надъ открытымъ огнемъ, пріживаясь при этомъ слѣдующаго порядка.

Въ чистый мѣдный котелъ даютъ 10 kg. деревяннаго масла и 10 kg. яного жира такъ, чтобы ими котелъ не наполнился болѣе, чѣмъ на $^1/_3$ своей ости и ставятъ котелъ на небольшой огонь, поддерживаемый углемъ. Когда жиръ игъ температуру около 110° C., что узнается трескомъ, который производится брызганіи воды на массу, котелъ снимаютъ съ огня и въ него прибавляютъ 10 kg. варительно просѣянной сквозь частое сито и растертой съ 2 литрами горячей окиси свинца. Смѣсь жира, окиси свинца и воды тщательно размѣшится широкою деревянною лопаткою, ставится снова на огонь и при безпрерывномъ шиваніи нагрѣвается до кипѣнія, которое и поддерживается. Осажденію тяжеокиси свинца препятствуется помѣшиваніемъ лопаткою. По истеченіи $^1/_4$ часа паютъ прибавлять, черезъ каждыя 5 минутъ, каждый разъ по 30—40 ссм. теплой гнанной воды, причемъ помѣшиваніе и кипяченіе продолжаются безпрерывно. послѣ прибавленія воды слышится сильный трескъ и грохотъ, то это служитъ знакомъ слишкомъ высокой температуры. Котелъ сейчасъ же снимается съ огня одержимое его помѣшивается осторожно, отворачиваясь лицомъ въ сторону, такъ при моментальномъ превращеніи воды въ паръ, пластырь легко разбрасывается всѣ стороны. При постоянномъ помѣшиваніи прибавляютъ небольшія количества ы и, послѣ прекращенія треска, ставятъ вновь на огонь и продолжаютъ прибавіе воды и помѣшиваніе. Очень удобнымъ оказывается способъ прибавленія воды резервуара при помощи крана, безпрерывною тонкою струею или каплями.

Первоначально красная смѣсь превращается постепенно въ бѣловато-сѣрую, конецъ въ бѣловатую. Пока въ ней находится достаточно воды, она сильно пѣнится, образуя сперва мелкіе пузырьки, а затѣмъ, при продолженіи омыливанія—въ лѣе объемистыхъ пузыряхъ. Температура кипящей массы зависитъ отъ количества прибавленной воды. Она тѣмъ выше, чѣмъ меньше воды находится въ пластырѣ.

въ тепломъ свинцовомъ пластырѣ, но это происходитъ лишь отчасти, настолько, насколько свинцовый пластырь содержитъ еще влаги и глицерина, превращающихъ камедистыя смолы въ состояніе эмульсіи.

Чтобы получить по способу фармакопеи хорошій пластырь, поступаютъ слѣдующимъ образомъ:

Порошкованныя или очищенныя камедистыя смолы нагрѣваются въ закрытомъ сосудѣ въ водяной банѣ, пока онѣ не получатъ консистенцію густаго экстракта. Затѣмъ окрапываютъ ихъ, на каждыя 20 ч. приблизительно 1 ч. воды. Къ размягченнымъ камедистымъ смоламъ прибавляютъ терпентинъ. Послѣдній разжижается и примѣшивается къ смоламъ посредствомъ подогрѣтаго желѣзнаго шпаделя. При температурѣ находящейся ниже 100° (при 90—100°) образуютъ смолистыя части камедистыхъ смолъ съ терпентиномъ прозрачную, а послѣ прибавленія воды, мутноватую смѣсь. Къ приготовленному такимъ образомъ раствору камедистыхъ смолъ прибавляютъ теперь, нагрѣтую до 70—80° C. смѣсь свинцоваго пластыря съ воскомъ, при постоянномъ помѣшиваніи, вынимаютъ сосудъ изъ водяной бани и продолжаютъ помѣшиваніе до полнаго остыванія. Очень важнымъ при этомъ и для полученія хорошаго гуммознаго пластыря, необходимымъ, — что понятно, впрочемъ, само собою — является здѣсь употребленіе камедистыхъ смолъ наивысшаго качества.

При нагрѣваніи надъ открытымъ огнемъ и въ металлическомъ сосудѣ смолы легко перегрѣваются или пригараютъ, образуютъ съ терпентиномъ зернистую массу или выдѣляются изъ послѣдняго въ видѣ черныхъ или бурыхъ зернышекъ и придаютъ пластырю некрасивый видъ. Процѣживаніе такого пластыря для удаленія зернышекъ приноситъ мало пользы.

При сплавленіи готоваго гуммознаго пластыря въ водяной банѣ онъ нисколько не теряетъ своего хорошаго вида, но при нагрѣваніи выше 100° камедистыя составныя части выдѣляются въ видѣ зернышекъ и пластырь получаетъ незначительный видъ. По этому слѣдуетъ избѣгать сплавленіе гуммознаго пластыря надъ открытымъ огнемъ. Изъ готоваго пластыря выкатываются, посредствомъ воды, палочки. Со временемъ онъ высыхаетъ и дѣлается хрупкимъ.

---

184. Emplastrum Plumbi simplex.

Emplastrum Lithargyri s. diachylon simplex. Emplastrum Oxydi Plumbi. Простой свинцовый пластырь. Bleipflaster. Emplâtre simple. White diachylon.

Rp. Olei Olivarum viridis,
Adipis suilli,
Plumbi oxydati subtilissime pulverati, singulorum partes aequales.

Мельчайшій порошокъ окиси свинца смѣшивается съ водою и оставляется на 24 часа въ объемистомъ мѣдномъ котлѣ. За-

бо́льшую подвижность, и комочки постепенно распадаются въ порошокъ и исчезаютъ. Наконецъ получается однообразный, свободный отъ комковъ, подвижный порошокъ, что служитъ признакомъ окончанія работы. Нагрѣваніе окиси свинца, до сплавленія массы, тщательно избѣгается.— Неудобства этой операціи заключаются въ томъ, что очень трудно опредѣлить моментъ, въ которомъ прекращается выдѣленіе углекислоты и начинается образованіе перекиси свинца (сурика); или же нагрѣваніе слѣдуетъ нарочно довести до сплавленія окиси свинца. Въ послѣднемъ случаѣ, хотя и получится окись свинца, совершенно свободная отъ углекислоты и отъ сурика, но удаленіе изъ сосуда стеклообразнаго сплава и порошкованіе его не очень удобно и пріятно. Сурикъ почти вовсе не омыливаетъ жиры, но основная углесвинцовая соль ихъ омыливаетъ лишь немного труднѣе чистой окиси свинца и остается безъ вліянія на видъ и доброкачественность получаемаго пластыря.—Колодезная вода содержитъ сѣрнокислыя и углекислыя соли и свободную углекислоту, которыя превращаютъ часть окиси свинца въ сѣрнокислый и углекислый свинецъ и такимъ образомъ лишаютъ ее возможности, дѣйствовать на жиры. Въ виду этого употребляется для прибавленія только перегнанная вода.

Другой способъ приготовленія свинцоваго пластыря состоитъ въ дигерированіи окиси свинца съ жиромъ и водою въ паровой банѣ.

Если имѣется въ распоряженіи только обыкновенный паровой аппаратъ, то приготовленіе въ немъ пластыря является работою очень затруднительною, требующею иногда нѣсколько дней времени. Но если имѣется паровой аппаратъ, дающій пары подъ давленіемъ 1 или 2 атмосферъ, то приготовленіе свинцоваго пластыря сводится къ очень простой операціи, которая оканчивается въ нѣсколько часовъ, при чемъ не надо бояться, что пластырь можетъ пригорѣть.

Чтобы получить пластырь, свободный отъ глицерина, было предложено приготовлять свинцовый пластырь омыливаніемъ олеиновой кислоты съ окисью свинца. Въ такомъ случаѣ, разумѣется, не образуется глицеринъ, а получается только олеиносвинцовая соль (Plumbum oleinicum). Но не слѣдуетъ забывать выводовъ опыта, что наилучшій свинцовый пластырь получается при омыливаніи смѣси различныхъ жировъ съ окисью свинца. Иное дѣло было бы, если старались бы замѣнить олеиновую кислоту подходящею смѣсью изъ олеиновой, пальмитиновой, стеариновой и проч. кислотъ. Для мыльнаго производства можно предсказать съ достовѣрностью, что въ будущемъ въ немъ займутъ мѣсто жировъ свободныя жирныя кислоты, при приготовленіи пластырей имѣетъ много вѣроятнаго то же самое.

Третій способъ полученія свинцоваго пластыря имѣетъ лишь теоретическое значеніе. Если смѣшиваютъ растворы венеціанскаго мыла (маргарино- и олеинокислаго натрія, съ уксуснокислымъ свинцомъ, то получается уксуснокислый натрій, который остается въ водномъ растворѣ, и маргарино- и олеинокислый свинецъ, выдѣляющійся въ нерастворимомъ состояніи. Промываніемъ и мѣсеніемъ въ холодной водѣ онъ превращается въ такое состояніе, что легко выкатывается въ палочки. Только въ свѣжемъ видѣ такой пластырь отличается бѣлымъ цвѣтомъ и пластичностью, со временемъ онъ желтѣетъ и дѣлается хрупкимъ. Способъ приготовленія обходится дорого, и препаратъ значительно отличается отъ пластыря, полученнаго другими, выше указанными способами.

Явленія при образованіи пластыря. a) Изъ жировъ и окиси свинца. Образованіе пластыря представляетъ процессъ омыливанія. Подъ словомъ „омыливаніе“ подразумѣвается, какъ извѣстно, расщепленіе жировъ на жирныя кислоты и глицеринъ. Расщепленіе происходитъ въ присутствіи воды подъ дѣйствіемъ извѣстныхъ основаній на жиры. Освобожденный глицеринъ остается таковымъ, но свободныя жирныя кислоты соединяются съ основаніями, если послѣднія участвовали при расщепленіи, и образуютъ соотвѣтствующія жирнокислыя соли. Смотря по физическимъ свойствамъ, послѣднія называются мылами или пластырями.

Мылами называются жирнокислыя соли щелочей (калія, натрія и иногда аммонія [1]), затѣмъ соли щелочныхъ металловъ), пластырями—отличающіяся пластичностью жирнокислыя соли свинца (иногда также соли марганца, желѣза и цинка). См. также Sapo medicatus и Glycerinum.

Если брать, какъ представителя жировъ, стеаринокислый глицеринъ, то образованіе пластыря или такъ наз. омыливаніе явилось бы въ слѣдующемъ видѣ.

$$\underset{\text{стеаринокислый глицеринъ}}{2\,[(C_{17}H_{35}CO_2)_3C_3H_5]} + 3\,PbO + 3\,H_2O =$$

$$\underset{\substack{\text{стеаринокислый свинецъ}\\ \text{(свинцовый пластырь).}}}{3\,[C_{17}H_{35}CO_2]_2Pb} + \underset{\text{глицеринъ}}{2\,[C_3H_5(OH)_3]}$$

Изъ уравненія видно, что при омыливаніи требуется кромѣ жира и окиси свинца еще вода.

b) Изъ жирныхъ кислотъ и окиси свинца. Тутъ совершается простое образованіе солей:

$$\underset{\substack{\text{2 частицы стеариновой}\\ \text{кислоты}}}{\begin{matrix}C_{17}H_{35}CO_2\\C_{17}H_{35}CO_2\end{matrix}\left|\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right. + O\Big|Pb} = H_2O + \underset{\text{стеаринокислый свинецъ.}}{\begin{matrix}C_{17}H_{35}CO_2\\C_{17}H_{35}CO_2\end{matrix}>Pb}$$

c) Перемѣщеніе мылъ съ солями свинца соотвѣтствуетъ образованію солей черезъ двойное перемѣщеніе:

$$\underset{\substack{\text{2 частицы стеарино-}\\ \text{натріевой соли}}}{\begin{matrix}C_{17}H_{35}CO_2\\C_{17}H_{35}CO_2\end{matrix}\left|\begin{matrix}Na\\Na\end{matrix}\right. + \underset{\substack{\text{уксусносвин-}\\ \text{цовая соль}}}{\left.\begin{matrix}CH_3CO_2\\CH_3CO_2\end{matrix}\right|>Pb} = \underset{\substack{\text{стеариносвинцовая}\\ \text{соль}}}{(C_{17}H_{35}CO_2)_2Pb} + \underset{\substack{\text{уксуснонатріевая}\\ \text{соль.}}}{2\,[CH_3CO_2Na]}$$

Такъ какъ главными жирными кислотами деревяннаго масла и свинаго жира являются олеиновая, пальмитиновая и стеариновая кислоты, то свинцовый пластырь состоитъ главнымъ образомъ изъ олеиновой, стеариновой и пальмитиновой солей свинца.

Сохраненіе. Большой запасъ свинцоваго пластыря сохраняется въ плиткахъ или толстыхъ палочкахъ. Онъ долженъ быть совершенно свободенъ отъ воды, такъ какъ въ большинствѣ случаевъ онъ употребляется для приготовленія другихъ пластырей. Меньшая часть, назначенная для отпуска въ ручной продажѣ или въ рецептурѣ, сохраняется въ деревянномъ ящикѣ между восковою или пергаментною бумагою.

Вопросъ о томъ, что лучше: приготовленіе пластыря надъ огнемъ или при помощи паровъ высокаго давленія, давно разрѣшенъ въ пользу послѣднихъ. Если фармакопея предписываетъ употребленіе открытаго огня, то это, по всей вѣроятности, сдѣлано съ цѣлью, предоставить возможность приготовленія свинцоваго пластыря и лабораторіямъ, не обладающимъ подобнымъ паровымъ аппаратомъ. Этимъ, разумѣется, не воспрещается приготовленіе пластыря въ большихъ лабораторіяхъ при помощи паровъ высокаго давленія.

---

[1]) см. Linimentum ammoniatum.

бо́льшую подвижность, и комочки постепенно распадаются въ порошокъ и исчезаютъ. Наконецъ получается однообразный, свободный отъ комковъ, подвижный порошокъ, что служитъ признакомъ окончанія работы. Нагрѣваніе окиси свинца, до сплавленія массы, тщательно избѣгается.— Неудобства этой операціи заключаются въ томъ, что очень трудно опредѣлить моментъ, въ которомъ прекращается выдѣленіе углекислоты и начинается образованіе перекиси свинца (сурика); или же нагрѣваніе слѣдуетъ нарочно довести до сплавленія окиси свинца. Въ послѣднемъ случаѣ, хотя и получится окись свинца, совершенно свободная отъ углекислоты и отъ сурика, но удаленіе изъ сосуда стеклообразнаго сплава и порошкованіе его не очень удобно и пріятно. Сурикъ почти вовсе не омыливаетъ жиры, но основная углесвинцовая соль ихъ омыливаетъ лишь немного труднѣе чистой окиси свинца и остается безъ вліянія на видъ и доброкачественность получаемаго пластыря.—Колодезная вода содержитъ сѣрнокислыя и углекислыя соли и свободную углекислоту, которыя превращаютъ часть окиси свинца въ сѣрнокислый и углекислый свинецъ и такимъ образомъ лишаютъ ее возможности, дѣйствовать на жиры. Въ виду этого употребляется для прибавленія только перегнанная вода.

Другой способъ приготовленія свинцоваго пластыря состоитъ въ дигерированіи окиси свинца съ жиромъ и водою въ паровой банѣ.

Если имѣется въ распоряженіи только обыкновенный паровой аппаратъ, то приготовленіе въ немъ пластыря является работою очень затруднительною, требующею иногда нѣсколько дней времени. Но если имѣется паровой аппаратъ, дающій пары подъ давленіемъ 1 или 2 атмосферъ, то приготовленіе свинцоваго пластыря сводится къ очень простой операціи, которая оканчивается въ нѣсколько часовъ, при чемъ не надо бояться, что пластырь можетъ пригорѣть.

Чтобы получить пластырь, свободный отъ глицерина, было предложено приготовлять свинцовый пластырь омыливаніемъ олеиновой кислоты съ окисью свинца. Въ такомъ случаѣ, разумѣется, не образуется глицеринъ, а получается только олеиносвинцовая соль (Plumbum oleinicum). Но не слѣдуетъ забывать выводовъ опыта, что наилучшій свинцовый пластырь получается при омыливаніи смѣси различныхъ жировъ съ окисью свинца. Иное дѣло было бы, если старались бы замѣнить олеиновую кислоту подходящею смѣсью изъ олеиновой, пальмитиновой, стеариновой и проч. кислотъ. Для мыльнаго производства можно предсказать съ достовѣрностью, что въ будущемъ въ немъ займутъ мѣсто жировъ свободныя жирныя кислоты, при приготовленіи пластырей имѣетъ много вѣроятнаго то же самое.

Третій способъ полученія свинцоваго пластыря имѣетъ лишь теоретическое значеніе. Если смѣшиваютъ растворы венеціанскаго мыла (маргарино- и олеинокислаго натрія, съ уксуснокислымъ свинцомъ, то получается уксуснокислый натрій, который остается въ водномъ растворѣ, и маргарино- и олеинокислый свинецъ, выдѣляющійся въ нерастворимомъ состояніи. Промываніемъ и мѣсеніемъ въ холодной водѣ онъ превращается въ такое состояніе, что легко выкатывается въ палочки. Только въ свѣжемъ видѣ такой пластырь отличается бѣлымъ цвѣтомъ и пластичностью, со временемъ онъ желтѣетъ и дѣлается хрупкимъ. Способъ приготовленія обходится дорого, и препаратъ значительно отличается отъ пластыря, полученнаго другими, выше указанными способами.

Явленія при образованіи пластыря. a) Изъ жировъ и окиси свинца. Образованіе пластыря представляетъ процессъ омыливанія. Подъ словомъ „омыливаніе“ подразумѣвается, какъ извѣстно, расщепленіе жировъ на жирныя кислоты и глицеринъ. Расщепленіе происходитъ въ присутствіи воды подъ дѣйствіемъ извѣстныхъ основаній на жиры. Освобожденный глицеринъ остается таковымъ, но свободныя жирныя кислоты соединяются съ основаніями, если послѣднія участвовали при расщепленіи, и образуютъ соотвѣтствующія жирнокислыя соли. Смотря по физическимъ свойствамъ, послѣднія называются мылами или пластырями.

Мылами называются жирнокислыя соли щелочей (калія, натрія и иногда аммонія [1]), затѣмъ соли щелочныхъ металловъ), пластырями—отличающіяся пластичностью жирнокислыя соли свинца (иногда также соли марганца, желѣза и цинка). См. также Sapo medicatus и Glycerinum.

Если брать, какъ представителя жировъ, стеаринокислый глицеринъ, то образованіе пластыря или такъ наз. омыливаніе явилось бы въ слѣдующемъ видѣ.

$$\underset{\text{стеаринокислый глицеринъ}}{2\,[(C_{17}H_{35}CO_2)_3C_3H_5]} + 3\,PbO + 3\,H_2O =$$

$$\underset{\substack{\text{стеаринокислый свинецъ}\\ \text{(свинцовый пластырь).}}}{3\,[C_{17}H_{35}CO_2]_2Pb} + \underset{\text{глицеринъ}}{2\,[C_3H_5(OH)_3]}$$

Изъ уравненія видно, что при омыливаніи требуется кромѣ жира и окиси свинца еще вода.

b) Изъ жирныхъ кислотъ и окиси свинца. Тутъ совершается простое образованіе солей:

$$\underset{\text{2 частицы стеариновой кислоты}}{\left.\begin{matrix}C_{17}H_{35}CO_2\\ C_{17}H_{35}CO_2\end{matrix}\right|\begin{matrix}H\\ H\end{matrix}} + O\,|\,Pb = H_2O + \underset{\text{стеаринокислый свинецъ.}}{\left.\begin{matrix}C_{17}H_{35}CO_2\\ C_{17}H_{35}CO_2\end{matrix}\right>Pb}$$

c) Перемѣщеніе мылъ съ солями свинца соотвѣтствуетъ образованію солей черезъ двойное перемѣщеніе:

$$\underset{\substack{\text{2 частицы стеарино-}\\ \text{натріевой соли}}}{\left.\begin{matrix}C_{17}H_{35}CO_2\\ C_{17}H_{35}CO_2\end{matrix}\right|\begin{matrix}Na\\ Na\end{matrix}} + \underset{\substack{\text{уксусносвин-}\\ \text{цовая соль}}}{\left.\begin{matrix}CH_3CO_2\\ CH_3CO_2\end{matrix}\right>Pb} = \underset{\substack{\text{стеариносвинцовая}\\ \text{соль}}}{(C_{17}H_{35}CO_2)_2Pb} + \underset{\substack{\text{уксуснонатріевая}\\ \text{соль.}}}{2\,[CH_3CO_2Na]}$$

Такъ какъ главными жирными кислотами деревяннаго масла и свинаго жира являются олеиновая, пальмитиновая и стеариновая кислоты, то свинцовый пластырь состоитъ главнымъ образомъ изъ олеиновой, стеариновой и пальмитиновой солей свинца.

Сохраненіе. Большой запасъ свинцоваго пластыря сохраняется въ плиткахъ или толстыхъ палочкахъ. Онъ долженъ быть совершенно свободенъ отъ воды, такъ какъ въ большинствѣ случаевъ онъ употребляется для приготовленія другихъ пластырей. Меньшая часть, назначенная для отпуска въ ручной продажѣ или въ рецептурѣ, сохраняется въ деревянномъ ящикѣ между восковою или пергаментною бумагою.

Вопросъ о томъ, что лучше: приготовленіе пластыря надъ огнемъ или при помощи паровъ высокаго давленія, давно разрѣшенъ въ пользу послѣднихъ. Если фармакопея предписываетъ употребленіе открытаго огня, то это, по всей вѣроятности, сдѣлано съ цѣлью, предоставить возможность приготовленія свинцоваго пластыря и лабораторіямъ, не обладающимъ подобнымъ паровымъ аппаратомъ. Этимъ, разумѣется, не воспрещается приготовленіе пластыря въ большихъ лабораторіяхъ при помощи паровъ высокаго давленія.

---

[1]) см. Linimentum ammoniatum.

Способы освобожденія пластыря отъ воды указаны при описаніи составленія отдѣльныхъ пластырей, содержащихъ свинцовый пластырь, подробнѣе всего при Empl. adhaesivum. Удаленіе воды удается только при продолжительномъ нагрѣваніи пластыря на слабомъ огнѣ, постоянно помѣшивая. Лишенный воды, онъ принимаетъ сѣрый цвѣтъ, просвѣчиваетъ и образуетъ при стеченіи со шпаделя длинныя нити.

185. Emplastrum saponatum.

Emplastrum Saponis s. saponaceum. Мыльный пластырь. Seifenpflaster. Emplâtre de savon. Soap-plaster. Soap-cerate.

Rp. Emplastri Plumbi simplicis partes septuaginta . 70
Cerae albae partes decem 10
Saponis Hispanici pulverati partes quinque.... 5
Camphorae partem unam 1
Olei Olivarum Provincialis partes duas..... 2

Свинцовый пластырь и бѣлый воскъ растапливаются въ водяной банѣ; къ нимъ примѣшивается порошокъ мыла и потомъ— къ нѣсколько остывшей массѣ — камфора, предварительно растворенная въ прованскомъ маслѣ. Все это смѣшивается и вливается въ бумажные капсулы.

Мыльный пластырь имѣетъ бѣловатый цвѣтъ и камфорный запахъ. Не долженъ быть маркимъ. Содержитъ 5,6% мыла и 1,13% камфоры.

Раньше отличали этотъ пластырь какъ Empl. saponatum camphoratum отъ Empl. saponatum, не содержащаго камфоры.

Бумажныя капсулы, въ которыя выливается еще жидкая, но полуостывшая пластырная масса, пропитываются предварительно прованскимъ масломъ.

Мыльный пластырь, назначенный для намазыванія, долженъ быть совершенно свободенъ отъ воды. Для этого требуется, кромѣ обезвоженнаго свинцоваго пластыря, еще фильтрованный воскъ и совершенно сухой порошокъ мыла. Послѣдній освобождается отъ комковъ просѣиваніемъ.

186. Emulsiones.

Эмульсіи. Emulsionen. Emulsions.

Сѣмянныя эмульсіи, Emulsiones e Seminibus s. Seminales, приготовляются изъ сладкаго миндаля, маковаго сѣмени и сѣмянъ конопли. Миндаль предва-

рительно очищается отъ кожицы посредствомъ горячей воды. Маковыя сѣмена и сѣмена конопли обливаются холодною водою. Затѣмъ они толкутся, съ прибавленіемъ небольшаго количества воды, до образованія тѣста, къ которому мало-помалу прибавляется остальное количество воды, и эмульсія процѣживается сквозь холщевую цѣдилку.

Если не прописано количество сѣмянъ для эмульсіи, то на одну часть таковыхъ берутъ 10 ч. перегнанной воды.

Масляныя эмульсіи, Emulsiones oleosae, приготовляются изъ миндальнаго, прованскаго и клещевиннаго маслъ. Если количество таковыхъ не обозначено, то берется на 2 ч. масла 1 ч. порошка аравійской камеди и 17 ч. перегнанной воды.

Если прописана Emulsio oleosa или Mixtura oleosa, безъ обозначенія масла, то всегда отпускается эмульсія изъ миндальнаго масла, Emulsio ex Oleo Amygdalarum.

Что же касается до эмульсіи изъ бальзамовъ, смолъ и камедистыхъ смолъ, или изъ сильнодѣйствующихъ веществъ, какъ напр.: кротоноваго масла, маслянаго раствора фосфора и др., то количество ихъ всегда должно быть обозначено врачемъ.

Вмѣсто аравійской камеди иногда прописываютъ яичный желтокъ, Vitellum ovi. Желтокъ одного куринаго яица вѣситъ около 18 граммовъ и образуетъ эмульсію съ 15 граммами жирнаго масла.

Всѣ эмульсіи приготовляются ex tempore.

Общія замѣчанія. Слово „эмульсія“ обозначаетъ жидкую лѣкарственную смѣсь, въ которой распредѣлены (взвѣшаны или эмульсированы) нерастворимыя въ водѣ и не смѣшивающіяся съ послѣднею вещества, при надлежащемъ пользованіи извѣстными вспомогательными средствами, такъ, что смѣсь, имѣющая видъ молока или жидкихъ сливокъ, остается таковою болѣе продолжительное время, не выдѣляя взвѣшанаго въ ней вещества. Примѣромъ для эмульсій можетъ служить молоко млекопитающихъ, напр. коровье молоко.

Главныя составныя части эмульсіи различаются слѣдующимъ образомъ:

1) Emulgendum, т. е. то, нерастворимое въ водѣ или не смѣшивающееся съ послѣднею вещество, которое должно быть превращаемо въ мельчайшее состояніе (эмульгировано). „Emulgendum“ представляетъ или жиръ, жирное масло, бальзамъ, смолу, воскъ, эѳирное масло, камфору или близкое къ названнымъ вещество, напр. спермацетъ, затѣмъ мускусъ и др. Въ молокѣ представляетъ „emulgendum“ сливочное масло (Butyrum).

2) Emulgens, т. е. то средство, при помощи котораго первое превращается въ состояніе эмульсіи. Какъ „emulgens“ всегда служитъ разбухающее вещество, которое въ водномъ растворѣ обволакиваетъ мельчайшіе жировые шарики, такъ, что стреленіе послѣднихъ, соединяясь образовать болѣе крупные капельки, остается тщетнымъ. Какъ „emulgens“ употребляется вещество, принадлежащее къ бѣлковымъ или камедистымъ, напр. яичный бѣлокъ, яичный желтокъ, аравійская камедь или слизистое вещество, напр. трагакантъ.

Въ молокѣ слѣдуетъ считать какъ „emulgentia“, находящіяся въ немъ бѣлковыя вещества, т. е. альбуминъ и казеинъ.

3) Menstruum, т. е. жидкость, въ которой распредѣляется „emulgendum“ при помощи „emulgentis“. „Menstruum“ всегда представляетъ вода или водянистая жидкость, напр. отваръ или настой. Въ послѣднемъ случаѣ слѣдуетъ замѣтить, что отвары и настои употребляются для приготовленія эмульсіи толко совершенно охлажденными. Какъ „menstruum“, въ коровьемъ молокѣ служитъ вода.

Настоящія и ложныя эмульсіи.

Врачемъ различаются настоящія эмульсіи (emulsiones verae) и ложныя эмульсіи (emulsiones spuriae). Первымъ названіемъ онъ обозначаетъ эмульсіи, приготовленныя изъ сѣмянъ, содержащихъ масло, послѣднимъ — всѣ, такъ-наз. искусственныя эмульсіи, при которыхъ вступаютъ въ дѣйствіе рядомъ съ menstruum еще особые emulgendum и emulgens. См. ниже, масляныя эмульсіи.

Это различіе имѣетъ значеніе также и для рецептаріуса, въ виду того, что въ случаѣ неясно прописаннаго рецепта ему извѣстно, что должно быть отпускаемо lege artis.—Напр., врачемъ часто прописывается съ сокращеніемъ: Emulsio Amygdalar. или еще короче: Emuls. amygd. Здѣсь могло бы явиться сомнѣніе, имѣлась ли въ виду эмульсіи изъ сѣмянъ или изъ масла. Но въ такомъ случаѣ всегда приготовляется сѣмянная эмульсія, потому что врачъ привыкъ считать одну тольку сѣмянную эмульсію, какъ настоящую или Emulsio vera.

По физическому составу оба сорта эмульсіи (emulsiones verae et spuriae) представляютъ молочныя жидкости, изъ которыхъ эмульгированныя вещества даже при продолжительномъ стояніи не должны выдѣляться въ видѣ капель или комковъ. Подъ микроскопомъ при увеличеніи въ 100—150 разъ, однако, ясно видно, что „emulgendum“, напр. масло въ хорошей масляной эмульсіи находится въ такомъ же мельчайшемъ распредѣленіи, какъ жиръ въ молокѣ.

Прочность даже самой лучшей эмульсіи, разумѣется, ограничена. Равно, какъ молоко въ покоѣ постепенно раздѣляется на два слоя: богатый жиромъ (сливки) и бѣдный послѣднимъ (снятое молоко), такъ и въ эмульсіи черезъ 12—24 часа верхній слой дѣлается богаче жиромъ. Посредствомъ взбалтыванія достигается опять распредѣленіе, приближающееся въ нѣкоторой степени къ первоначальному.

При болѣе продолжительномъ сохраненіи, однако, состояніе эмульсіи во всякомъ подобномъ препаратѣ уничтожается въ болѣе или менѣе значительной степени; причина этому находится въ томъ, что вслѣдствіе процессовъ броженія „emulgens“ подвергается химическому измѣненію, лишающему его способности обволакивать отдѣльные жировые шарики и этимъ препятствовать соединенію послѣднихъ. Уничтожается состояніе эмульсіи также и нѣкоторыми химическими веществами, способными измѣнять химическія и физическія свойства „emulgentis“. Сюда относятся: кислоты, кислыя соли, кислые сиропы, болѣе значительныя количества нейтральныхъ солей, затѣмъ спиртъ и спиртныя жидкости, напр. тинктуры.

Кислоты, кислыя соли и кислые сиропы уничтожаютъ состояніе эмульсіи тѣмъ, что въ сѣмянныхъ эмульсіяхъ превращаютъ въ нерастворимое состояніе (осаждаютъ или свертываютъ) растительный бѣлокъ [1]), затѣмъ изъ аравійской камеди (арабинокислаго кальція) выдѣляютъ свободную арабиновую кислоту. — Крѣпкіе растворы солей, какъ и алкоголь, дѣйствуютъ физически, отнимая воду и этимъ препятствуя разбуханію средства, служащаго какъ emulgens.

Подобныя прибавленія къ эмульсіямъ врачу слѣдовало-бы избѣгать; какъ относиться къ нимъ рецептаріусу, будетъ сказано ниже.

Сѣмянныя эмульсіи приготовляются изъ сѣмянъ, содержащихъ жирное масло и бѣлковыя или слизистыя вещества въ достаточномъ количествѣ, чтобы превратить первое въ эмульсію. Для этой цѣли употребляются преимущественно сѣмяна миндаля, конопли, мака. Сѣмяна смѣшиваются нѣсколько разъ съ водою и промываются, для удаленія приставшей пыли. Эта операція производится въ ступкѣ, въ которой предполагается приготовленіе эмульсіи и не представляетъ затрудненій. Для приготовленія сѣмянныхъ эмульсій имѣются особыя ступки, эмульсіонныя ступки, изъ бѣлаго мрамора или, еще лучше, изъ спеціально приготовленной для этой цѣли, очень твердой фарфоровой массы, съ пестикомъ изъ буковаго дерева. Изъ обыкновенной мѣдной ступки

[1]) Большинство растительныхъ бѣлковъ принадлежитъ къ казеинамъ; послѣдніе свертываются не только при нагрѣваніи, но и подъ дѣйствіемъ кислоты и сыворотки.

въ сѣмянную эмульсію всегда переходитъ немного металла, а въ желѣзной ступкѣ эмульсія принимаетъ грязный видъ. Къ промытымъ въ ступкѣ сѣмянамъ прибавляютъ немного воды (на 10 g. сѣмянъ 1 g. воды) и измельчаютъ посредствомъ толченія и растиранія пестикомъ, пока въ вынутой пробѣ болѣе не будутъ замѣтны крупинки сѣмени. Сѣмя теперь образуетъ тѣсто, къ которому мало-по-малу прибавляется остальное количество воды (настоя или отвара) при постоянномъ помѣшиваніи пестикомъ. Затѣмъ смѣсь процѣживается сквозь не очень плотную холщевую или фланелевую цѣдилку. Находящимися въ сѣмянахъ бѣлковыми и слизистыми веществами обволакивается, присутствующее въ тѣхъ же сѣмянахъ, жирное масло въ видѣ мельчайшихъ шариковъ и суспенсируется въ водѣ. Если сѣмя толчется и растирается въ сухомъ видѣ, то одна часть масла изъ него выдавливается въ болѣе крупныхъ капляхъ, которыя въ началѣ даютъ съ водою эмульсію, но скоро выдѣляются въ видѣ жирныхъ сливокъ. Эмульсія изъ миндалей и изъ маковаго сѣмени представляетъ совершенно бѣлую жидкость въ видѣ коровьяго молока. Маковое сѣмя трудно толчется, поэтому при приготовленіи изъ него эмульсіи надо съ особымъ вниманіемъ слѣдить за тѣмъ, чтобы сѣмя было достаточно измельчено, прежде чѣмъ приступить къ прибавленію воды.

Изъ 1 ч. сѣмянъ приготовляютъ 10 ч. эмульсіи. Какъ потерю при процѣживаніи, считаютъ половину вѣса сѣмянъ; 1 ч. послѣднихъ по этому эмульсируютъ съ $10^1/_2$ ч. воды. Emulsio Lycopodii приготовляется просто растираніемъ въ ступкѣ и не процѣживается.

Отношеніе 1 : 10 примѣняется только при приготовленіи эмульсія изъ сладкаго миндаля, сѣмени конопли и маковыхъ сѣмянъ. При эмульсіяхъ изъ сѣмянъ и плодовъ, принадлежащихъ къ списку Б., какъ Semen Hyosciami, Semen Crotonis и т. д. врачемъ должно быть обозначено, какъ количество сѣмени, такъ и колатуры.

Масляными эмульсіями называются смѣси изъ воды и жирнаго масла, раздѣленнаго при помощи аравійской камеди въ мельчайшія капельки, такъ что смѣсь получаетъ видъ молока и остается однообразною въ продолженіе нѣсколько часовъ. Для приготовленія масляной эмульсіи смѣшиваютъ масло, аравійскую камедь и воду, въ извѣстной пропорціи.

Фармакопея предписываетъ на 2 ч. масла 1 ч. аравійской камеди [1]) и 17 воды. При простомъ смѣшеніи этихъ веществъ не получилась бы эмульсія; для этого требуется, смѣшивать масло, камедь и воду въ извѣстномъ отношеніи и, по полученіи эмульсіи, прибавлять остальное количество воды. Лучшею пропорціею считаютъ указанную Hager'омъ: 2 ч. масла, 1 ч. камеди и 1,5 ч. воды или, выражаясь ариѳметическою формулою: половину количества масла камеди, половину суммы масла + камедь — воды.

Приготовленіе масляной эмульсіи требуетъ извѣстной ловкости, и почти каждый фармацевтъ придерживается при этомъ своего собственнаго способа. Выше указанное отношеніе между масломъ, камедью и водою 2 : 1 : 1,5 наблюдается всѣми, но въ способахъ смѣшиванія существуютъ различія, изъ которыхъ болѣе важныя приведены въ слѣдующемъ:

[1]) Указанное въ фармакопеѣ отношеніе масла къ камеди какъ 2 : 1 обыкновенно примѣняется, но при нѣкоторыхъ маслахъ, легко образующихъ эмульсію, достаточно 1 ч. камеди на 4 ч. масла.

a) 1 ч. камеди и 1,5 ч. воды смѣшивается до образованія густой слизи, затѣмъ прибавляется сразу 2 ч. масла, и все мѣшается до образованія эмульсіи.

b) Въ ступку помѣщаютъ 1 ч. камеди, смѣшиваютъ въ отдѣльномъ сосудѣ 2 ч. масла и $1^1/_2$ ч. воды, наливаютъ смѣсь сейчасъ-же на камедь и растираютъ до эмульсіи.

c) 2 ч. масла и 1 ч. камеди тщательно смѣшиваются, сразу прибавляется 1,5 ч. воды и все превращается въ эмульсію.

Начинающему легче всего удается способъ c); при этомъ онъ поступаетъ слѣдующимъ образомъ: въ фарфоровую ступку съ носикомъ помѣщаютъ 20 g. масла, которое было отвѣшено въ фарфоровой банкѣ, прибавляютъ 10 g. мельчайшаго порошка аравійской камеди и смѣшиваютъ тщательно. Затѣмъ прибавляютъ сразу 15 g. воды и мѣшаютъ изъ сгиба руки до тѣхъ поръ, пока не получатся густые сливки. Удачное окончаніе эмульсіи узнается своеобразнымъ трескомъ. Кускомъ кардонной бумаги снимаются приставшія къ верхнимъ частямъ пестика и ступки части масла и камеди, прибавляются къ остальной массѣ и операція оканчивается повторнымъ быстрымъ смѣшиваніемъ смѣси. Полученная изъ 2 ч. масла, 1 ч. камеди и 1,5 ч. воды концентрированная эмульсія называется „Emulsum“.

По окончаніи распредѣленія масла указаннымъ способомъ, къ смѣси прибавляютъ остальное количество предписанной жидкости, здѣсь 155 g. воды, небольшими порціями при безпрерывномъ помѣшиваніи. Предписанныя другія примѣси всегда прибавляются къ готовой эмульсіи.

Если другія примѣси составляютъ вещества, поглощающія воду, какъ Lycopodium, Magnesia usta, порошкованныя соли, сухіе растительные порошки, то таковыя никогда не прибавляются прямо къ эмульсіи, а растираются предварительно съ водою или прибавляются къ разбавленному уже водою „emulsum“. Иначе они отнимаютъ у эмульсіи часть воды и причиняютъ этимъ выдѣленіе соотвѣтствующей части масла.

Для приготовленія извѣстныхъ количествъ масляной эмульсіи требуются по предписанію фармакопеи слѣдующія количества масла, камеди и воды:

Масляной эмульсіи g.	Масла g.	Аравійской камеди g.	Воды для полученія „Emulsi“ g.	Воды для наполненія эмульсіи g.
250,0	25,0	12,5	18,75	193,75
240,0	24,0	12,0	18,0	186,0
200,0	20,0	10,0	15,0	155,0
180,0	18,0	9,0	13,5	139,5
175,0	17,5	8,75	13,12	135,63
160,0	16,0	8,0	12,0	124,0
150,0	15,0	7,5	11,25	116,25
125,0	12,5	6,25	9,38	96,87
120,0	12,0	6,0	9,0	93,0
100,0	10,0	5,0	7,5	77,5
90,0	9,0	4,5	6,75	69,75
80,0	8,0	4,0	6,0	62,0
75,0	7,5	3,75	5,62	58,13
60,0	6,0	3,0	4,5	46,5
50,0	5,0	2,5	3,75	38,75
40,0	4,0	2,0	3,0	31,0
30,0	3,0	1,5	2,25	23,25
25,0	2,5	1,25	1,87	19,38

Болѣе употребительныя масляныя эмульсіи приготовляются изъ миндальнаго, касторовaго, маковаго и прованскаго маслъ. Прованское масло необходимо требуетъ половину своего вѣса камеди, миндальное и касторовое масла даютъ хорошую эмульсію уже съ меньшимъ количествомъ камеди. Emulsio oleosa всегда представляетъ эмульсію изъ миндальнаго масла. Слѣдуетъ замѣтить, что застывшія на холодѣ масла очень трудно, даже почти вовсе не превращаются въ эмульсію.

Эмульсіи изъ бальзамовъ, какъ копайскаго, перуанскаго, приготовляются какъ обыкновенныя масляныя эмульсіи. При перуанскомъ бальзамѣ берутъ немного меньше воды и прибавляютъ нѣсколько капель спирта, напр.: Bals. Peruvian. 5 g., Gummi arabici 2,5 g. Aquae 3 g. и 10 капель спирта. Emulsio Ceraе см. Cera flava стр. 526.

---

187. Extracta.

Экстракты. Extrakte. Extraits. Extracts.

Всѣ растительныя вещества, служащія для добыванія экстрактовъ, должны быть лучшаго качества и мелко изрѣзаны или истолчены въ порошокъ.

Намачиваніе, Maceratio, веществъ съ извлекающею жидкостью, Menstruum, производится при 15 — 20° C., а настаиваніе, Digestio, — при 35 — 40° C.

Водныя извлеченія тотчасъ же выпариваютъ въ водяной банѣ до $^1/_3$ ихъ объема, затѣмъ оставляютъ на нѣсколько дней въ прохладномъ мѣстѣ, жидкость сливаютъ съ осадка и процѣживаютъ.

Спиртныя и эѳирныя извлеченія отстаиваются и фильтруются.

Всѣ водныя и спиртныя извлеченія выпариваются въ водяной банѣ, при постоянномъ помѣшиваніи, до предписанной, при каждомъ экстрактѣ, консистенціи. Выпариваніе этихъ жидкостей производится въ хорошо вылуженныхъ котлахъ, или въ оловянныхъ или фарфоровыхъ чашкахъ. Лопатки, служащія для помѣшиванія, должны быть изъ дерева или фарфора.

Относительно консистенціи экстрактовъ различаются 3 степени, которыя и обозначены при каждомъ экстрактѣ:

1) Густоватые экстракты, Extracta spissiuscula s. tenuia s. mollia, имѣющіе консистенцію свѣжаго мёда.

2) Густые экстракты, Extracta spissa s. ordinaria s. justa s. firma, обладающіе, при обыкновенной температурѣ, такою плотностью, что они не льются, а растягиваются въ нити, сливающіяся потомъ въ массу.

3) Сухіе экстракты, Extracta spissa, имѣющіе видъ крупнаго порошка.

Для приготовленія водныхъ экстрактовъ, Extracta aquosa, берется перегнанная вода, для нѣкоторыхъ — простая.

Для полученія спиртныхъ экстрактовъ, Extracta spirituosa, берется чистый винный спиртъ различной крѣпости. Настаиваніе растительныхъ веществъ на спиртѣ производится при обыкновенной температурѣ, иногда въ тепломъ мѣстѣ при 30—35° С., въ закупоренныхъ, до $^2/_3$ наполненныхъ стклянкахъ и при частомъ взбалтываніи жидкости.

Для полученія эѳирныхъ экстрактовъ, Extracta aethereа, берется эѳиръ, или смѣсь эѳира со спиртомъ, на которыхъ порошкообразныя вещества настаиваются при обыкновенной температурѣ, въ хорошо закупоренныхъ, до $^2/_3$ наполненныхъ стклянкахъ и при частомъ взбалтываніи. Эти экстракты весьма успѣшно и безъ значительной потери эѳира могутъ быть приготовляемы въ особенныхъ, для этой цѣли приспособленныхъ, снарядахъ.

Какъ спиртныя, такъ и эѳирныя извлеченія, служащія для приготовленія экстрактовъ, большею частію подвергаются перегонкѣ въ водяной банѣ для полученія обратно большей части эѳира и спирта; а затѣмъ остатокъ выпаривается до надлежащей консистенціи, обозначенной при каждомъ экстрактѣ. Добытые при этой перегонкѣ спиртъ и эѳиръ могутъ служить для приготовленія тѣхъ же самыхъ экстрактовъ на слѣдующій разъ, но отнюдь не для приготовленія какихъ-либо другихъ препаратовъ.

Сухіе наркотическіе экстракты приготовляются изъ чистыхъ, смѣшеніемъ таковыхъ съ равнымъ количествомъ порошка молочнаго сахара въ теплой фарфоровой чашкѣ, послѣ чего эту смѣсь высушиваютъ при 30—40° до тѣхъ поръ, пока вѣсъ ея не перестанетъ уменьшаться. Наконецъ, къ сухой растертой массѣ примѣшивается еще столько порошка молочнаго сахара, чтобы получилось двойное количество смѣси экстракта съ молочнымъ сахаромъ, Extracta narcotica cum Saccharo Lactis parata. Эти экстракты отпускаются въ двойномъ количествѣ, сравнительно съ обыкновеннымъ наркотическимъ экстрактомъ.

Всѣ экстракты должны имѣть запахъ и вкусъ этихъ веществъ, изъ которыхъ они приготовлены. Экстракты не должны быть испорчены отъ сырости, или засохшими отъ сохраненія въ теплѣ. Въ экстрактахъ не должно содержаться мѣди; она открывается,

если въ 25%-растворъ испытуемаго экстракта, предварительно подкисленный соляною кислотою, погрузить блестящую желѣзную пластинку и оставить ее въ немъ на $^1/_2$ часа, послѣ чего она покрывается красноватымъ налетомъ металлической мѣди.

Густые экстракты сохраняются въ фарфоровыхъ или стекляныхъ, хорошо обвязанныхъ банкахъ. Жидкіе, густоватые и сухіе экстракты сохраняются въ стклянкахъ или банкахъ, хорошо закупоренныхъ пробками. Тоже самое относится и до тѣхъ наркотическихъ экстрактовъ, которые смѣшаны съ молочнымъ сахаромъ. Запасы всѣхъ экстрактовъ сохраняются въ прохладномъ и сухомъ мѣстѣ.

Экстракты изъ выжатаго сока свѣжесобранныхъ цвѣтущихъ растеній. Эти растенія превращаются въ кашицеобразную массу, которая выжимается подъ прессомъ, сокъ отстаивается и немедленно выпаривается до консистенціи густаго экстракта (2-й степени).

Растворы наркотическихъ экстрактовъ могутъ быть приготовляемы въ небольшомъ запасѣ слѣдующимъ образомъ:

На 10 ч. экстракта	10
6 ч. воды	6
1 ч. 90%-спирта	1
3 ч. глицерина	3

Подъ названіемъ экстрактовъ подразумѣваютъ въ общемъ лѣкарственныя формы, получаемыя извлеченіемъ (экстрагированіемъ) изъ сырыхъ продуктовъ, при помощи различныхъ растворителей, какъ воды, спирта, эѳира и др. и выпариваніемъ жидкой вытяжки до консистенціи, различной при каждомъ экстрактѣ.

Экстракты должны, слѣдовательно, содержать въ концентрированной формѣ дѣйствующія начала тѣхъ сырыхъ матеріаловъ, изъ которыхъ они приготовлены.

Для достиженія этой цѣли растворитель принаравливается въ каждомъ отдѣльномъ случаѣ къ извлекаемому матеріалу, т. е. къ свойствамъ находящихся въ послѣднемъ главныхъ или дѣйствующихъ составныхъ частей.

Если, поэтому, находящееся въ сыромъ матеріалѣ дѣйствующее начало растворяется въ водѣ, то извлеченіе производится водою; если же оно, какъ напр. смѣси смолистыхъ веществъ, въ водѣ не растворяются, а растворяются въ спиртѣ, то пользуются послѣднимъ какъ растворителемъ. Эѳиръ употребляется только въ исключительныхъ случаяхъ, а именно, если извлекаемыя составныя части раетворяются въ эѳирѣ, и при этомъ еще оказываются столь летучими, что сгущеніе вытяжки должно быть произведено при возможно низкой температурѣ.

Въ нѣкоторыхъ случаяхъ употребляютъ, вмѣсто чистаго эѳира, смѣсь эѳира со спиртомъ.

Въ виду этого различаютъ водные, спиртные, спирто-эѳирные и эѳирные экстракты. Такъ какъ соки свѣжихъ растеній обыкновенно содержатъ дѣйствующія начала въ болѣе обильномъ количесвѣ, то нѣкоторые наркотическіе экстракты могутъ быть приготовлены изъ свѣжаго сока цвѣтущихъ растеній, изъ котораго предварительно удалены подходящими способами недѣйствующія вещества (слизь, хлорофиллъ, бѣлокъ и пр).

Приготовленіе. [1]) Какъ общія правила для приготовленія отдѣльно разсматриваемыхъ водныхъ, спиртныхъ и эѳирныхъ экстрактовъ можно привести слѣдующія:

1) Всѣ растительныя вещества должны быть лучшаго качества и мелко изрѣзаны или истолчены въ порошокъ.

2) Извлеченіе или экстрагированіе производится такъ, что употребляютъ возможно меньшее количество растворителя, потому что слишкомъ продолжительное нагрѣваніе растворовъ экстракта при выпариваніи, имѣетъ послѣдствіемъ различные процессы разложнія.

3) Намачиваніе производится при 15—20° С. и при водныхъ экстрактахъ не продолжается болѣе 2 сутокъ, чтобы не представлять возможности появленію въ растворахъ плѣсени, процессовъ броженія и проч. Настаиваніе производится при 35—40° С. (См. также стр. 666).

4) Растительныя вещества, извлекаемыя горячею водою, которыя, слѣдовательно, вообще трудно пропитываются водою, лучше всего предварительно намачивать въ теченіе 12 часовъ, а затѣмъ уже нагрѣвать въ паровой банѣ въ продолженіе 2 — 3 часовъ (если можно, въ глиняныхъ банкахъ).

5) Всѣ вытяжки экстрактовъ (безъ исключенія) должны быть выпариваемы въ паровой банѣ или, еще лучше, въ вакуумѣ, но никогда надъ открытымъ огнемъ.

6) Для выпариванія слѣдуетъ употреблять исключительно фарфоровыя или неглазированныя глиняныя чашки, никогда металлическіе сосуды, даже не оловянные, потому что экстракты, въ болѣе сгущенномъ видѣ, въ послѣднихъ, какъ хорошихъ проводникахъ тепла слишкомъ сильно нагрѣваются и принимаютъ въ большинствѣ случаевъ болѣе темный цвѣтъ, даже пригорѣлый запахъ. Въ крайнемъ случаѣ можно выпаривать жидкія вытяжки до консистенціи сиропа въ оловянныхъ чашкахъ, при постоянномъ помѣшиваніи, а оканчивать выпариваніе въ фарфоровыхъ или глиняныхъ чашкахъ.

7) Во время выпариванія слѣдуетъ безпрерывно помѣшивать, потому что, какъ уже было отмѣчено подъ 6), вслѣдствіе сокращенія времени при выпариваніи всегда получается болѣе свѣтлый экстрактъ съ болѣе чистымъ запахомъ. Помѣшиваніе не должно быть прекращено на продолжительное время, такъ какъ иначе на поверх-

[1]) Слѣдуетъ всегда придерживаться предписанія фармакопеи, такъ какъ препараты, полученные изъ одного и того-же вещества различными способами, могутъ варіировать между собою въ значительной степени, особенно, что касается ихъ дѣйствія. Пользованіе произвольными рецептами при приготовленіи экстрактовъ (какъ и галеновыхъ препаратовъ вообще) не можетъ быть допускаемо. Законное предписаніе можно считать ошибочнымъ, можно критиковать и предлагать измѣненія, но все таки имъ слѣдуетъ руководствоваться, пока оно имѣетъ законную силу.

ности жидкости образуется пленка, не пропускающая водяныхъ паровъ, вслѣдствіе чего вся масса сильно нагрѣвается, особенно въ оловянныхъ чашкахъ.

8) Къ спиртнымъ экстрактамъ, когда они достигли уже консистенціи сиропа, по временамъ прибавляютъ немного спирта (добытаго оттонкою отъ той же вытяжки), чтобы въ немъ распредѣлить болѣе равномѣрно смолистыя выдѣленія.

Консистенція экстрактовъ. По консистенціи холодныхъ экстрактовъ различаютъ 3 степени:

1) Густоватые экстракты, имѣющіе консистенцію свѣжаго (жидкаго) мёда, которые слѣдовательно, льются.

2) Густые экстракты, которые не льются, а растягиваются въ нити, сливающіяся потомъ въ массу.

3) Сухіе экстракты, имѣющіе видъ сухаго порошка. Сухіе наркотическіе экстракты и пр., см. ниже.

A. Водные экстракты.

При приготовленіи водныхъ экстрактовъ, которые должны давать съ водою прозрачные растворы, играетъ значительную роль степень измельченія растительныхъ веществъ. Если не имѣется дѣло съ веществами, богатыми слизью, то возможно тщательное измельченіе является желательнымъ уже въ виду болѣе полнаго извлеченія. Слѣдовательно: Cortex Cascarillae, C. Chinae, Stipites Dulcamarae, Radix Glycyrrhizae, Rhiz. Graminis, Lignum Campechianum, Lign. Quassiae и др. перерабатываютъ въ видѣ крупнаго порошка, а матеріалы, богатые слизью, какъ Radix Gentianae, R. Rhei, R. Taraxaci въ видѣ мелко изрѣзанныхъ, освобожденныхъ отъ порошка, кусочковъ.

Вода, гдѣ не требуется прямо перегнанная, должна быть свободна отъ летучихъ и органическихъ веществъ, она не должна содержать, главнымъ образомъ, известь, гипсъ, желѣзо, красящія и пахучія вещества и не должна имѣть непріятный вкусъ. Лучше всего пользоваться, если можно, всегда перегнанною водою.

Травы, смотря по ихъ свойствамъ, употребляются болѣе или менѣе мелко изрѣзанныя, а главнымъ образомъ, тщательно освобожденныя отъ пыли посредствомъ отсѣиванія.

Извлеченіе производится лучше всего такъ, что вещество мацерируютъ съ предписаннымъ количествомъ воды въ продолженіе предписаннаго времени (12—24 часовъ), затѣмъ выжимаютъ, остатокъ снова обливаютъ достаточнымъ количествомъ воды, но горячей, и черезъ извѣстное время, но болѣе короткое (3—6 часовъ), повторяютъ выжиманіе.

Сосудами для извлеченія служатъ въ аптекахъ съ среднимъ оборотомъ обыкновенно глиняныя банки и въ нѣкоторыхъ случаяхъ небольшіе боченки, такъ какъ теперь экстракты употребляются и приготовляются въ значительно меньшемъ количествѣ, чѣмъ прежде. Исключаются безусловно всѣ сосуды изъ желѣза, свинца и цинка; чистыми мѣдными котлами можно пользоваться при извлеченіи кипяткомъ и при выпариваніи посредствомъ кипяченія, такъ наз. вываріваніи (гдѣ это допускается), но въ нихъ никогда не слѣдуетъ оставлять жидкость до полнаго охлажденія; луженые мѣдные сосуды требуютъ большихъ предосторожностей, такъ какъ тонкій слой

олова мѣстами легко стирается и экстракты загрязняются мѣдью и оловомъ; эмальированные желѣзные и глазированные сосуды не должны содержать свинца; деревянные сосуды допускаются только для приготовленія однородныхъ экстрактовъ, потому что они очень легко задерживаютъ въ порахъ своихъ пахучія и красящія вещества, которыя потомъ могутъ передаваться другому экстракту. Самыми лучшими слѣдуетъ считать сосуды изъ чистаго олова, въ нѣкоторыхъ случаяхъ серебра, затѣмъ стеклянные, хорошо эмальированные глиняные и фарфоровые.

Просвѣтленіе жидкостей. При обработкѣ холодною водою извлекается находящійся въ каждомъ растеніи бѣлокъ, который при выпариваніи свертывается и дѣлаетъ экстрактъ мутнымъ. Поэтому является необходимымъ удаленіе бѣлка, прежде чѣмъ приступить къ выпариванію. Для этого смѣшиваютъ обѣ вытяжки, т. е. первую и вторую, прибавляютъ пропускную бумагу, превращенную въ кашицу толченіемъ съ водою въ ступкѣ, и вскипятятъ немедленно надъ открытымъ огнемъ или въ котлѣ съ парами высокаго давленія. Такимъ образомъ бѣлокъ свертывается и просвѣтляетъ жидкость, поддерживаемый при этомъ присутствующими бумажными волокнами. Если теперь фильтруютъ сквозь фланелевый мѣшокъ, наливая обратно на фильтръ протекающую въ началѣ мутную часть, то легко получаются прозрачные фильтраты, которые даютъ прозрачно растворяющіеся экстракты — при выпариваніи въ вакуумѣ, а почти всегда — при сгущеніи въ паровой банѣ. Или поступаютъ еще слѣдующимъ образомъ: соединенныя вытяжки нагрѣваютъ до кипѣнія, тутъ же (безъ процѣживанія) выпариваютъ до $^1/_3$ объема и оставляютъ на нѣсколько дней въ прохладномъ мѣстѣ для отстаиванія. Затѣмъ сливаютъ съ осадка и процѣживаютъ сквозь фланелевый мѣшокъ. Прозрачный растворъ выпариваютъ до консистенціи экстракта.

Въ нѣкоторыхъ случаяхъ является цѣлесообразнымъ, къ сгущенному раствору экстракта прибавить немного спирта, оставить на нѣсколько дней въ покоѣ, слить съ осадка, затѣмъ процѣдить или фильтровать, отогнать спиртъ и выпарить остатокъ. При описаніи отдѣльныхъ экстрактовъ по этому поводу будутъ сдѣланы еще нѣкоторыя замѣчанія.

Если требуется извлеченіе матеріала, содержащаго, какъ Gentiana или Taraxacum, пектинъ или инулинъ, то и вторая вытяжка приготовляется холоднымъ путемъ, такъ какъ приведенныя вещества, присутствіе которыхъ въ экстрактѣ нежелательно, растворяются въ горячей водѣ, но не растворяются въ холодной.

Извлеченіе вещества горячею водою, безъ предшествующаго намачиванія, какъ это требуется фармакопеею, по Dieterich'y, слѣдуетъ считать нераціональнымъ и ошибочнымъ.

Какъ уже выходитъ изъ общихъ правилъ, для сокращенія времени выпариванія, никогда не слѣдуетъ употреблять больше воды, чѣмъ необходимо требуется для полнаго извлеченія матеріала.

Въ жаркое лѣтнее время холодная вытяжка оставляется не дольше, чѣмъ на 12 — 24 часовъ, такъ какъ иначе растворъ очень легко переходитъ въ состояніе броженія или плѣснѣетъ.

По тѣмъ же причинамъ разрѣшается вопросъ, слѣдуетъ ли приготовлять водные экстракты посредствомъ перколаціи или при по-

мощи мацераціи, въ пользу послѣдней, потому что перколація требуетъ слишкомъ много времени, вслѣдствіе чего получаются только испорченные растворы.

Выпариваніе поддерживается безпрерывнымъ помѣшиваніемъ, чтобы по возможности сокращать процессъ нагрѣванія; при этомъ избѣгаютъ употребленіе металлическихъ чашекъ (см. общія правила). Гдѣ это оказывается возможнымъ, пользуются вакуумъ-аппаратами, описываемыми ниже; въ послѣднихъ всегда получается болѣе дѣйствующій препаратъ, чѣмъ при выпариваніи въ открытой паровой банѣ, сверхъ того аппараты такіе являются болѣе производительными; но они должны быть платтированы, по крайней мѣрѣ, 1 mm. толстымъ слоемъ олова.

Если водные экстракты при выпариваніи выдѣляютъ смолистыя вещества, то сгущаютъ ихъ немного больше, чѣмъ требуется и разбавляютъ спиртомъ до предписанной консистенціи. Такимъ образомъ получатся всегда однообразные экстракты.

B. Спиртные экстракты.

Приготовленіе спиртныхъ экстрактовъ состоитъ въ намачиваніи или настаиваніи возможно измельченныхъ веществъ съ болѣе или менѣе разведеннымъ спиртомъ, въ послѣдующемъ выжиманіи, фильтрованіи, затѣмъ отгонкѣ спирта и выпариваніи оставшагося раствора экстракта при постоянномъ помѣшиваніи. Если при выпариваніи выдѣлаются смолистыя вещества, то прибавляютъ по немного перегнаннаго спирта и посредствомъ прилежнаго помѣшиванія при дальнѣйшемъ выпариваніи стараются получить однообразный экрактъ. Добытый перегонкою спиртъ можетъ служить для извлеченія новыхъ партій того же самаго матеріала. Оставшійся спиртъ не допускается фармакопеею для приготовленія другихъ оффицинальныхъ лѣкарственныхъ формъ. Его взбалтываютъ съ $^1/_{100}$ порошка квасцовъ, мацерируютъ съ свѣже прокаленнымъ древеснымъ углемъ и ректифицируютъ изъ водяной бани. Въ такомъ видѣ имъ можно пользоваться для приготовленія нѣкоторыхъ пахучихъ лѣкарствъ для наружнаго употребленія, отпускаемыхъ въ ручной продажѣ.

Чтобы по возможности сберечь дорогой растворитель, употребляютъ матеріалъ въ видѣ крупнаго порошка. Хотя и порошкованіе ароматическихъ растительныхъ веществъ требуетъ предварительнаго ихъ просушиванія, чѣмъ въ свою очередь причиняется потеря летучихъ составныхъ частей, но это не имѣетъ значенія, такъ какъ при выпариваніи вытяжки, все равно, улетучивается бо́льшая часть ароматныхъ веществъ. Перегонъ при приготовленіи Extr. Absynthii, напр., вслѣдствіе переходящаго одновременно эѳирнаго масла всегда является окрашеннымъ въ болѣе или менѣе буро-зеленый цвѣтъ и тѣмъ темнѣе, чѣмъ богаче водою становится спиртный перегонъ. Если не имѣется дѣла со слишкомъ большими количествами и, такъ какъ при спиртныхъ экстрактахъ не надо опасаться наступленія броженія или образованія плѣсени, то можно и пользоваться способомъ перколаціи или вытѣсненія; но при этомъ приходится мириться съ очень медленнымъ ходомъ работы. Въ такомъ случаѣ поступаютъ такъ, какъ описано при Extr. fluida I, только съ той разницей, что соединенныя вытяжки фильтруютъ, отгоняютъ спиртъ и выпариваютъ.

При помощи мацераціи достигается цѣль, разумѣется, значительно скорѣе.

При пользованіи вакуумъ-аппаратомъ для выпариванія спиртныхъ экстрактовъ, получаются болѣе однообразные препараты, отличающіеся при томъ же болѣе свѣтлымъ цвѣтомъ.

C. Эѳирные или спирто-эѳирные экстракты.

Относительно измельченія матеріала имѣетъ и здѣсь значеніе сказанное въ предыдущей главѣ. При извлеченіи эѳиромъ оказывается наиболѣе выгоднымъ способъ вытѣсненія, какъ обусловливающій наименьшую потерю эѳира. Съ фильтрованной (въ покрытой воронкѣ) вытяжки отгоняютъ эѳиръ или смѣсь эѳира со спиртомъ при помощи холодильника Либиха и оставшійся растворъ экстракта выпариваютъ въ водяной банѣ въ фарфоровой чашкѣ до предписанной консистенціи. Здѣсь можетъ быть употребляемъ съ выгодою выпарительный приборъ Hager'a.

Кромѣ описанныхъ здѣсь, существуетъ еще пять видовъ экстрактовъ, а именно: изъ сока свѣжихъ растеній, сухіе (наркотическіе) экстракты, растворы наркотическихъ экстрактовъ, флуидъ-экстракты и такъ-наз. абстракты. Два послѣднихъ описываются въ особой главѣ подъ Extracta fluida.

d) Экстракты изъ сока свѣжихъ растеній.

Приготовленіе заключается прежде всего въ выжиманіи сока. Свѣже собранное цвѣтущее растеніе быстро промывается водою и, послѣ стеченія послѣдней, измельчается при помощи обыкновеннаго рѣзака или въ ящикѣ посредствомъ сѣчки съ черенкомъ, остріе которой имѣетъ форму буквы ∞. Очень сочныя вещества (20 ч.) изрѣзываютъ въ болѣе крупную форму, менѣе сочныя въ болѣе мелкую и превращаютъ въ каменной ступкѣ при помощи тяжелаго деревяннаго пестика, а въ отсутствіи каменной — просто въ мѣдной ступкѣ, въ кашицеобразную массу, которая, послѣ прибавленія къ ней $^1/_{20}$ вѣса воды (1 ч.), помѣщается въ холщевые мѣшки и выжимается. Остатокъ смѣшивается еще разъ съ водою (3 ч.) и вторично выжимается. Выжатый сокъ нагрѣвается немедленно до кипѣнія, чтобы произвести свертываніе бѣлковыхъ веществъ, которыя въ свою очередь обволакиваютъ хлорофиллъ и др. индифферентныя вещества, затѣмъ процѣживается, выпаривается до $^1/_{10}$ части взятаго для обработки матеріала (2 ч.), смѣшивается съ равнымъ вѣсомъ 90%-спирта (2 ч.) и оставляется на 24 часа въ покоѣ. Въ это время образуется кашицеобразный осадокъ, состоящій изъ альбумина, фибрина, крахмала, различныхъ (щавелевокислыхъ) солей. Выжатый въ колаторкѣ осадокъ вторично обливается 70%-спиртомъ въ половинномъ количествѣ крѣпкаго спирта (1 ч.), нагрѣвается до 50° C., черезъ 24 часа декантируется и остатокъ выжимается. Соединенные колатуры смѣшиваются, оставляются на 2 дня для просвѣтленія и, наконецъ, фильтруются. Фильтрованныя растворы превращаются въ густой экстрактъ при невысокой температурѣ (40—60° C.), въ вакуумъ-аппаратѣ или выпарительномъ приборѣ Hager'a. См. также Extr. Belladonnae.

e) Сухіе экстракты.

α) Сухіе экстракты вообще приготовляются такъ, что растворъ экстракта выпариваютъ до тѣхъ поръ, пока вынутая и остывшая

проба не будетъ легко растираться въ крупный порошокъ. Теперь расщипываютъ еще теплую массу на тонкіе лоскутки, растилаютъ на пергаментной бумагѣ и досушиваютъ въ сушильномъ шкафу, при температурѣ, не превышающей 30—40°. Совершенно сухой экстрактъ растирается въ подогрѣтой ступкѣ въ крупный порошокъ и помѣщается немедленно въ совершенно сухія, небольшія стеклянныя банки, которыя плотно закупориваются.

β) Сухіе наркотическіе экстракты. Наркотическіе экстракты часто прописываются врачемъ въ порошкахъ и поэтому держатся въ запасѣ въ сухомъ видѣ. Для приготовленія сухихъ наркотическихъ экстрактовъ фармакопея предписываетъ употребленіе молочнаго сахара (см. выше, текстъ фармакопеи). Германская же фармакопея предписываетъ употребленіе порошка лакричнаго корня, отличающагося отъ молочнаго сахара тѣмъ, что приготовленные съ нимъ сухіе экстракты не такъ легко сырѣютъ. При приготовленіи поступаютъ такъ: въ фарфоровую ступку, соотвѣтственныхъ размѣровъ, помѣщаютъ 100 ч. предварительно просушеннаго порошка лакричнаго корня, а на послѣдній — не запачкая стѣнки ступки, напр., 100 ч. Extr. Belladonnae. Ступку ставятъ теперь въ паровую баню съ тою, однако, предосторожностью, что подкладываютъ полотенце, и смѣшиваютъ при помощи шпаделя экстрактъ съ порошкомъ до полученія однообразной массы. Затѣмъ вынимаютъ ступку изъ паровой бани, обрабатываютъ еще разъ массу пестикомъ, растилаютъ тонкимъ слоемъ на пергаментную бумагу и помѣщаютъ въ сушильный шкафъ. При температурѣ 30—40° экстрактъ высыхаетъ въ нѣсколько дней такъ, что легко превращается въ порошокъ. Передъ порошкованіемъ прибавляютъ еще столько просушеннаго порошка лакричнаго корня, чтобы получилось всего 200 частей. Сухіе наркотическіе экстракты сохраняются, лучше всего, въ небольшихъ, плотно закупоренныхъ банкахъ въ сухомъ мѣстѣ съ предосторожностью (между средствами Б) и прибавляютъ къ сигнатурѣ: „Sumatur duplum".

f) Растворы наркотическихъ экстрактовъ.

Цѣлесообразность подобныхъ растворовъ, допускающихъ удобное и точное отвѣшиваніе минимальнаго количества экстракта, признано оффиціально и нашею фармакопеею, предлагающею также способъ ихъ приготовленія: 10 ч. экстракта растворяютъ въ 6 ч. воды, 1 ч. 90%-спирта и 3 ч. глицерина. Растворы сохраняются долгое время, но нѣтъ надобности имѣть ихъ въ большомъ запасѣ. Большею частію они прозрачны, но рекомендуется взбалтываніе ихъ передъ употребленіемъ, такъ какъ иногда образуется назначительный осадокъ.

На сигнатурѣ штанглаза помѣщаютъ также „Sumatur duplum"; сверхъ того совѣтуется отмѣтить на сосудѣ число капель, соотвѣтствующихъ 1 g. раствора экстракта.

Сохраненіе. Экстракты, приготовленные выше описанными способами, держатся отлично при тщательномъ храненіи. При жидкихъ и густыхъ экстрактахъ надо слѣдить за тѣмъ, чтобы они не высохли, при сухихъ, чтобы они не привлекли влагу и не спеклись.

Жидкіе и сухіе экстракты сохраняются въ широкогорлыхъ стеклянныхъ банкахъ съ простыми пробками; экстракты въ видѣ крупнаго порошка держатся лучше, чѣмъ въ мелкомъ видѣ, при чемъ они

легко спекаются. Такъ какъ пробки легко прилипаютъ къ горлышку, если въ немъ находится экстрактъ, то покрываютъ, лучше всего, отверстіе банки кускомъ пергаментной бумаги или станіоля, затѣмъ вдавливаютъ крѣпко пробку и перевязываютъ послѣднюю пергаментомъ. По той же причинѣ никогда не сыпаютъ сухіе экстракты прямо изъ банки, а пользуются всегда, хотя и съ меньшимъ удобствомъ, ложечкою. Стеклянныя пробки не годятся, такъ какъ онѣ рѣдко закрываютъ банку достаточно плотно.

Густые экстракты сохраняются въ глиняныхъ или фарфоровыхъ банкахъ съ плотно закрывающими крышками изъ того же матеріала, причемъ обращаютъ вниманіе, чтобы края были всегда чисты, а не запачканы экстрактомъ. Глиняные сосуды допускаются только тогда, когда они неглазированы, такъ какъ почти всѣ глазури на глинѣ содержатъ окись свинца, которая растворяется растительными кислотами, находящимися почти въ каждомъ экстрактѣ. Запасы всѣхъ экстрактовъ сохраняются въ сухомъ и (не очень) прохладномъ мѣстѣ, лучше всего въ матеріальной комнатѣ.

Испытаніе. Между тѣмъ, какъ раньше довольствовались провѣркою запаха и вкуса, для опредѣленія идентичности экстракта, въ послѣднее время направляются всѣ старанія на то, чтобы найти болѣе точные способы для установленія идентичности и достоинства экстрактовъ, главнымъ образомъ наркотическихъ. Всѣ эти способы основываются на количественномъ опредѣленіи содержанія алкалоидовъ въ изслѣдуемомъ наркотическомъ экстрактѣ.

Фармакопея отказывается, и не безъ основанія, отъ сообщенія подобныхъ способовъ опредѣленія, въ виду того, что предложенные до сихъ поръ способы еще сильно нуждаются въ усовершенствованіи. Исключеніе сдѣлано лишь съ Extr. Opii, для котораго предписывается опредѣленіе содержаніе морфина. Англійская фармакопея сдѣлала дальнѣйшій шагъ на встрѣчу воззрѣніямъ современнаго фармацевтическаго изслѣдованія, требуя Extr. Cinchonae liquid. съ содержаніемъ 5% алкалоидовъ и Extr. Strychni съ 15% алкалоидовъ (стрихнина и бруцина). Такъ-наз. нормальные экстракты американской фармакопеи (въ которыхъ 1 ч. соотвѣтствуетъ 1 ч. матеріала), однако, нельзя причислять къ категоріи экстрактовъ съ опредѣленнымъ содержаніемъ дѣйствующаго начала, такъ какъ неизвѣстно, что все входитъ въ осадокъ, полученный въ экстрактѣ посредствомъ раствора іодистаго калія съ іодистою ртутью, предписаннаго для опредѣленія. Даже приготовленіе экстракта въ собственной лабораторіи по одному и тому же способу изъ описаннаго въ фармакопеѣ чистаго, доброкачественнаго матеріала не гарантируетъ для него всегда одинаковыя свойства, такъ какъ сырой матеріалъ, относительно своихъ существенныхъ составныхъ частей, можетъ оказаться слишкомъ разнообразнымъ, въ зависимости отъ климатическихъ, почвенныхъ и другихъ условій, вліявшихъ на производящее растеніе. Въ виду этого является задачею для фармаціи будущаго, приготовленіе наркотическихъ экстрактовъ съ опредѣленнымъ содержаніемъ дѣйствующихъ началъ. Хотя и нельзя предполагать, что дѣйствіе какого-либо экстракта зависитъ исключительно отъ одного опредѣленнаго изъ находящихся въ немъ веществъ, напр., дѣйствіе Extr. Opii исключительно отъ содержанія морфина, но надо

думать, что на терапевтическое действіе принимаютъ участіе всѣ сходныя вещества, группировавшіяся около одного, особенно сильно дѣйствующаго алкалоида. Это **общее дѣйствіе** и требуется отъ экстракта и можетъ быть приблизительно опредѣлено установленіемъ количества находящагося въ немъ извѣстнаго главнаго алкалоида.

Испытаніе *экстракта* раздѣляется на установленіе идентичности и опредѣленіе его достоинства. Затѣмъ требуется опредѣленіе его нѣкоторой доброкачественности и отсутствія металловъ, преимущественно свинца.

1) **Реакціи для установленія идентичности** могутъ быть произведены только въ такихъ экстрактахъ, которые содержатъ хорошо извѣстныя, отличающіяся характерными реакціями и легко выдѣляемыя химическія единицы. Въ литературѣ пока имѣются лишь самыя скудныя указанія по данному вопросу и эти указанія относятся исключительно къ экстрактамъ, содержащимъ алкалоиды. Мы отказываемся отъ изложенія этихъ указаній какъ здѣсь, такъ и при отдѣльныхъ экстрактахъ, по слѣдующимъ соображеніямъ: прежде всего они уже были не разъ опровергнуты, а затѣмъ является достовѣрное опредѣленіе какого-либо неизвѣстнаго экстракта настолько затруднительнымъ, что за подобную работу только можетъ взяться тотъ, кто имѣетъ достаточно довѣрія къ собственному своему знанію. Вообще мы совѣтуемъ просто выбросить экстрактъ, про который неизвѣстно, что онъ именно представляетъ. Этимъ устраняется много непріятностей.

2) Опредѣленіе **достоинства экстракта** можетъ быть химическое и физіологическое. Химическое опредѣленіе заключается въ установленіи количества дѣйствующаго начала и отсутствіи посторонихъ примѣсей.

Химическое опредѣленіе требуется фармакопеею только для *Extr. Opii*; оно можетъ быть вообще примѣнено, разумѣется, только при такихъ экстрактахъ, дѣйствующее начало которыхъ извѣстно. Всѣ извѣстные до сихъ поръ способы относятся только къ экстрактамъ, содержащимъ алкалоиды. Они будутъ описаны при отдѣльныхъ экстрактахъ.

Физіологическое опредѣленіе должно имѣть мѣсто тамъ, гдѣ не имѣется еще количественныхъ химическихъ способовъ. Такъ напр., по **Kobert'y**, при Extr. Secalis cornut. самый тщательный способъ *приготовленія* никогда не гарантируетъ полученіе всегда одинаково дѣйствующаго препарата, а также самое внимательное химическое изслѣдованіе не въ состояніи, давать желаемыя свѣдѣнія о силѣ дѣйствія указаннаго экстракта. Въ подобныхъ случаяхъ одно только физіологическое изслѣдованіе, при помощи опытовъ надъ животными, можетъ врачу давать гарантію въ требуемомъ дѣйствіи извѣстнаго экстракта.

Примѣсь безвредныхъ экстрактовъ къ наркотическимъ и дешевыхъ къ болѣе дорогимъ трудно опредѣлить. Общія указанія тутъ не поведутъ къ цѣли, а въ каждомъ отдѣльномъ случаѣ требуется *сообразить*, какія примѣси вообще возможны или вѣроятны. Такъ какъ *для подмѣшиванія* будутъ преимущественно пользоваться экстрактами, *богатыми* сахаромъ (Extr. Graminis и Extr. Taraxaci), а наркотическіе *экстракты* содержатъ мало сахара, то опредѣленіе послѣдняго можетъ давать нѣкоторую точку опоры. Также можетъ служить для опредѣленія *фальсификаціи* присутствіе въ экстрактѣ дубильныхъ или особо-охарактеризованныхъ горькихъ веществъ. Въ нѣкоторыхъ случаяхъ

можетъ имѣть значеніе опредѣленіе золы въ экстрактѣ; въ послѣднемъ отношеніи Dieterich'омъ представленъ обширный матеріалъ, которымъ мы воспользуемся при описаніи отдѣльныхъ экстрактовъ.

3) Всѣ экстракты должны имѣть запахъ и вкусъ тѣхъ веществъ, изъ которыхъ они приготовлены. Они не должны быть испорчены отъ сырости или засохшими отъ сохраненія въ теплѣ. Въ экстрактахъ не должно содержаться мѣди, которая открывается по способу, указанному въ фармакопеѣ (см. текстъ фармакопеи). Этотъ способъ оказывается довольно чувствительнымъ для практическихъ цѣлей, и онъ недостаточно чувствителенъ для опредѣленія очень незначительныхъ слѣдовъ мѣди, которые, вѣроятно, встрѣчаются во многихъ растеніяхъ въ природѣ.—Полная растворимость въ водѣ требуется отъ многихъ экстрактовъ; заявленіе фармакопеи, что экстрактъ даетъ болѣе или менѣе мутный растворъ, не имѣетъ значенія, пока при этомъ не указывается на крѣпость раствора, на температуру и, по крайней мѣрѣ, приблизительно на степень мутности или на ея исчезновеніе при прибавленіи спирта и другихъ веществъ и т. д.

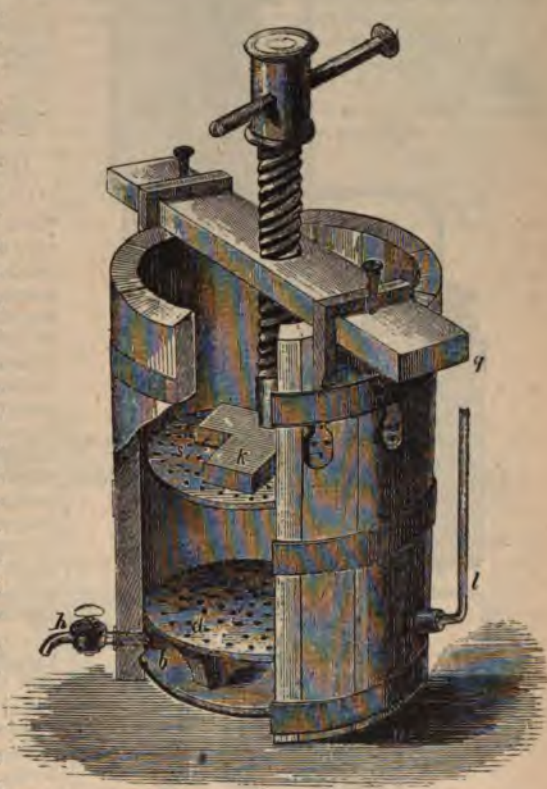


Рис. 141. Экстрагирная бочка Hager'a.

Описаніе аппаратовъ для приготовленія экстрактовъ.

Требуемые для приготовленія экстрактовъ аппараты и приборы мы описываемъ въ отдѣльной главѣ. Бо́льшая часть изъ нихъ представляетъ продукты фабрики G. Christ'a въ Берлинѣ, у насъ въ Россіи они могутъ быть пріобрѣтены черезъ Р. Ниппе, преемникъ А. Эбергардъ въ С.-Петербургѣ.

Нѣкоторые изъ экстракціонныхъ аппаратовъ могутъ служить лишь въ большомъ производствѣ, но мы ихъ помѣщаемъ здѣсь для полноты картины.

I. Экстракціонные и выпарительные аппараты.

Основный принципъ этихъ двухъ видовъ аппаратовъ можетъ быть объясненъ нѣсколькими словами: при помощи экстракціонныхъ аппаратовъ имѣется въ виду возможно полное извлеченіе дѣйствующихъ началъ, соотвѣтственно свойствамъ извлекаемаго матеріала, а употребленіе выпарительныхъ аппаратовъ (къ которымъ при-

надлежатъ и вакуумъ-аппараты) имѣетъ цѣлью вываривaніе, выпариваніе и высушиваніе полученной вытяжки при температурѣ, находящейся возможно ниже отъ точки кипѣнія соотвѣтствующей жидкости. Но именно эти два вида аппаратовъ требуютъ столь разнообразной конструкціи, сообразно со свойствами обрабатываемаго въ нихъ матеріала, что нѣтъ возможности въ узкихъ рамкахъ этой книги дать полнаго описанія всѣхъ видовъ и сортовъ относящихся сюда аппаратовъ и приспособленій. Въ слѣдующемъ мы разсмотримъ лишь болѣе простые и болѣе употребительные изъ нихъ.

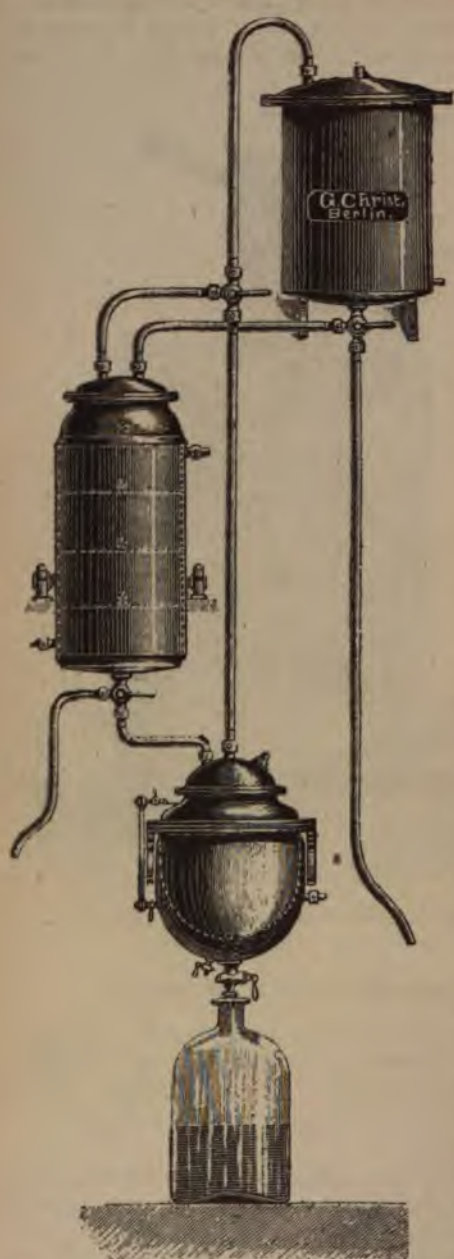


Рис. 142. Экстракціонный аппаратъ фабрики G. Christ'a въ Берлинѣ.

1) Экстракціонные аппараты.

Извлеченіе водою или слабымъ спиртомъ производится въ экстрагирной бочкѣ Hager's (рис. 141). Надъ самымъ дномъ (b) бочки находится оловянный кранъ (h) На дно бочки помѣщаютъ деревянный крестъ, а на крестъ второе деревянное, продырявленное дно (d), которое покрывается грубою и рыхлою тканью, холщевою или шерстяною. На продырявленное дно насыпаютъ измельченный растительный матеріалъ и смѣшиваютъ съ холодною, теплою или горячею водою (или со слабымъ спиртомъ) въ кашицеобразную массу. Масса покрывается деревянною продырявленною крышкою (s), затѣмъ опять деревяннымъ крестомъ (k) и нажимается слегка при помощи винта. — Бочка и всѣ отдѣльныя части сдѣланы изъ дубоваго дерева, винтъ изъ буковаго, обручи и дуги изъ желѣза. Желѣзныя части покрыты спиртнымъ растворомъ шеллака, для защиты ихъ отъ ржавчины, бочка покрыта снаружи масляною краскою. Передъ употребленіемъ бочка выщелачивается горячею водою съ поташемъ.

По истеченіи предписаннаго времени спускаютъ экстрактную вытяжку черезъ кранъ (h) и выжимаютъ кашицу посредствомъ винта, находящагося въ перекладинѣ (q). Если больше не выходитъ жидкости, то отпускаютъ винтъ и наливаютъ снова холодной или горячей воды до уровня продырявленной крышки. Для того, чтобы облегчить пропитываніе кашицы водою, въ боковой стѣнкѣ бочки находится стеклянная воздушная трубка (l), плотно вставленная посредствомъ пробки въ отверстіе подъ продырявленнымъ дномъ. Черезъ опредѣленное время жидкость вновь спускается и остатокъ постепенно выжимается.

Въ нѣкоторыхъ случаяхъ можно пользоваться для извлеченія способомъ вытѣсненія, при чемъ употребляютъ такъ наз. перколаторы, описанные въ слѣдующей главѣ подъ Extracta fluida. Но этотъ способъ не всегда оказывается практичнымъ, о чемъ уже было сказано выше, на стр. 703.

Самымъ простымъ при работахъ въ небольшихъ размѣрахъ оказывается способъ мацерированія или настаиванія въ закрытомъ сосудѣ, выжиманія остатка, обливанія вторично растворителемъ, выжиманія и т. д. (стр. 702).

Остается еще разсмотрѣть аппараты, служащіе для извлеченія матеріала эѳиромъ или смѣсью спирта съ эѳиромъ, въ нѣкоторыхъ случаяхъ даже однимъ спиртомъ. Хотя приготовленіе подобныхъ экстрактовъ не представляетъ особыхъ затрудненій, но значительная летучесть эѳира и, какъ послѣдствіе этого, огнеопасность операціи и потеря дорогаго матеріала были причиною составленія особыхъ аппаратовъ для операціи съ вышеуказанными матеріалами.

Для извлеченія растительнаго матеріала летучими растворителями въ небольшихъ размѣрахъ пользуются обыкновенною раздѣлительную воронкою или аппаратомъ, изображеннымъ на рис. 106, стр. 601 и описаннымъ уже при Collodium cantharidatum. По указанному тамъ способу производится также извлеченіе мелкопорошкованнаго матеріала эѳиромъ или спирто-эѳиромъ; растворитель отгоняется въ водяной банѣ изъ колбочки. Этого аппарата вполнѣ достаточно для приготовленія въ небольшомъ количествѣ эѳирныхъ и спирто-эѳирныхъ экстрактовъ нашей фармакопеи и большіе аппараты являются при обыкновенныхъ условіяхъ излишними.

Если требуется фильтрація эѳирныхъ или спирто-эѳирныхъ извлеченій, то пользуются также приспособленіемъ, изображеннымъ на рис. 107 стр. 601.

Работа съ летучими растворителями въ большихъ размѣрахъ требуетъ много предусмотрительности и соблюденіе различныхъ условій, зависящихъ, какъ отъ свойства извлекаемаго матеріала, такъ и отъ примѣняемаго извлекателя, наконецъ отъ температуры, при которой производится операція. Затѣмъ извлеченіе можетъ происходить въ разрѣженномъ пространствѣ, т. е. подъ уменьшеннымъ давленіемъ. Очень полезнымъ оказывается ниже слѣдующій, безпрерывно дѣйствующій экстракціонный аппаратъ. Рис. 142.

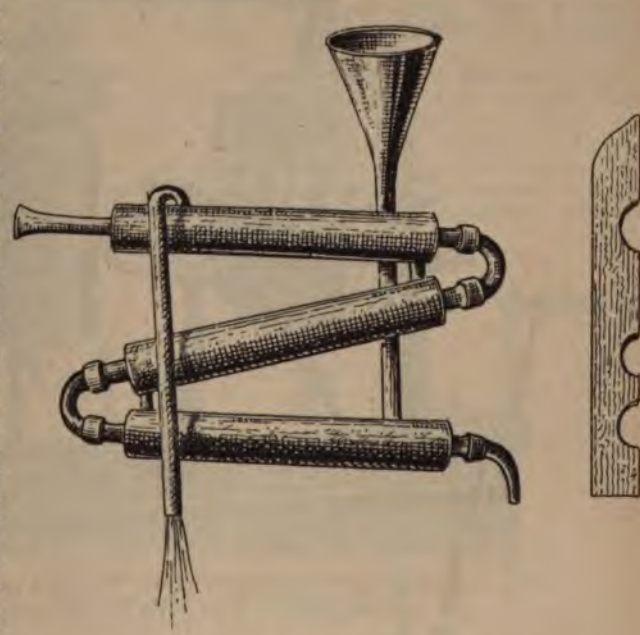


Рис. 143. Холодильникъ Либиха для лабораторій.

Главныя составныя части аппарата образуютъ нижній перегонный кубъ, находящій наверху холодильникъ и между ними экстракціонный цилиндръ собственно. Аппаратъ допускаетъ троякое примѣненіе, а именно:

1) Извлеченіе непосредственно горячими парами.

2) Извлеченіе охлажденными парами, слѣдовательно жидкостями.

3) Полученіе обратно служившаго для извлеченія растворителя, т. е. спирта или эѳира, какъ изъ экстракта въ кубѣ, такъ изъ матеріала въ экстракціонномъ цилиндрѣ. Первыя 2 манипуляціи достигаются просто подходящимъ поворачиваніемъ крана съ 3 проходами, причемъ пары изъ куба поступаютъ или прямо въ экстракціонный цилиндръ, проникаютъ сквозь матеріалъ и стекаютъ обратно въ кубъ, что повторяется до полнаго извлеченія матеріала; или же пары проходятъ сперва черезъ холодильный приборъ, чтобы отъ сюда достичь извлекаемаго матеріала въ видѣ жидкости и, насыщенные экстрактомъ, опять обратно въ кубъ, въ безпрерывномъ круговоротѣ, по надобности. Приспособленіе для вынутія пробы даетъ возможность,

следить за ходомъ извлеченія. По окончаніи экстракціи отгоняется растворитель, т. е. спиртъ или эоиръ, черезъ холодильникъ и получается такимъ образомъ обратно безъ значительной потери. Еще слѣдуетъ прибавить, что экстракціонный цилиндръ вертится вокругъ своей оси для болѣе удобнаго наливанія и опоражниванія. Извлеченіе можетъ быть произведено также въ разрѣженномъ пространствѣ, какъ уже было сказано.

Этотъ принципъ непрерывнаго извлеченія веществъ небольшими количествами растворителя нашелъ себѣ всеобщее распространеніе, не только въ фармацевтическихъ и химическихъ лабораторіяхъ, но и въ промышленности. Подобные аппараты употребляются, кромѣ приготовленія экстрактовъ, для извлеченія алкалоидовъ и красящихъ веществъ, для обезжиренія шерсти, костей и т. д. и въ небольшихъ размѣрахъ въ аналитической химіи. Аппаратъ, служащій для послѣдней цѣли, описанъ при Extr. Aconiti.

Рис. 144. Маленькій лабораторный или опытный вакуумъ-аппаратъ фабрики G. Christ'a въ Берлинѣ.

2) Выпарительные аппараты.

Полученные какимъ-либо изъ выше описанныхъ способовъ вытяжки лекарственнаго матеріала подвергаются сгущенію, посредствомъ удаленія жидкости, послужившей для растворенія, при возможно низкой температурѣ, не достигающей температуры кипѣнія воды. Къ этому прибавляется при спиртныхъ и эоирныхъ извлеченіяхъ забота о сохраненіи драгоцѣннаго растворителя, что достигается предварительной отгонкою спирта, эоира или смѣси этихъ двухъ веществъ въ водяной банѣ, пользуясь для этого общеизвѣстными перегонными аппаратами. Послѣднихъ мы здѣсь касаться не будемъ, такъ какъ они описаны уже въ другомъ мѣстѣ (см. Aquae № 73), но упомянемъ лишь въ нѣсколькихъ словахъ о холодильникѣ, изображенномъ на рис. 143 и отличающемся тѣмъ, что при довольно значительной охладительной поверхности онъ занимаетъ мало мѣста и требуетъ немного воды. Вода утилизируется вполнѣ, такъ что она вытекаетъ изъ холодильника совершенно горячею, лишь немного ниже точки кипѣнія. Этотъ холодильникъ представляетъ комбинацію трехъ (или при надобности болѣе) экземпляровъ извѣстнаго холодильника Либиха, а устройство и употребленія его легко понятны изъ рисунка. Наружные цилиндры сдѣланы изъ мѣди, внутренняя, паропроводная труба состоитъ изъ олова или луженой мѣди. Отдѣльные

части соединяются между собою согнутыми въ полукругъ трубами изъ того же матеріала, которыя привинчиваются къ концамъ трубокъ двухъ сосѣднихъ цилиндровъ и легко снимаются, такъ что паропроводная труба удобно можетъ быть очищаема. Холодильникъ прикрѣпляется къ стѣнѣ посредствомъ досокъ, съ вырѣзками въ соотвѣтствующихъ мѣстахъ.

Выпариваніе въ разрѣженномъ пространствѣ, въ такъ-наз. вакуумъ-аппаратѣ,, въ послѣднее время сильно распространяется. Въ подобномъ аппаратѣ выпариваніе происходитъ значительно скорѣе и при относительно низкой температурѣ, около 40—50° С., почему полученные при его помощи экстракты замѣтно отличаются отъ экстрактовъ, приготовленныхъ выпариваніемъ на открытомъ воздухѣ, въ водяной банѣ, т. е. при температурѣ 70—80° С., или даже вывариваніемъ. Первые выходятъ свѣтлѣе и легче растворяются въ водѣ, не оставляя нерастворимаго остатка. Къ сожалѣнію, высокая цѣна вакуумъ-аппаратовъ служитъ препятствіемъ для болѣе обширнаго ихъ распространенія и дѣлаетъ ихъ доступными лишь для большихъ лабораторій. Изъ множества подобнаго рода аппаратовъ мы помѣщаемъ здѣсь два, отличающихся болѣе доступною цѣною.

1) Маленькій опытный или лабораторный вакрумъ-аппаратъ. На рис. 144 изображенъ небольшой вакуумъ-аппаратъ, болѣе употребительныхъ размѣровъ, съ шаромъ, около 10 литровъ емкости, слѣдовательно, вмѣщающій 5 литровъ жидкости.

Налѣво находится собственно вакуумъ-аппаратъ, а направо конденсаторъ, соединенные между собою переходною трубою. Обѣ части крѣпко привинчены къ доскѣ. Вакуумъ-аппаратъ сдѣланъ или всецѣло изъ металла, или верхняя часть его состоитъ изъ стекла и снимается. Послѣднее имѣетъ то большое преимущество, что легко достигается внутренность аппарата, и могутъ быть вставлены туда другіе сосуды. Затѣмъ нижнее полушаріе вертится на шарнирахъ, даже во время поступленія пара подъ двойное дно. Этимъ дѣлается возможнымъ удаленіе изъ него самыхъ густыхъ экстрактовъ (въ горячемъ состояніи).

Конденсаторъ содержитъ внутри охладительное приспособленіе, для сгущенія паровъ, что даетъ возможность собирать переходящій спиртъ и эѳиръ. Сверхъ того конденсаторъ служитъ для выравниванія и предохраненія отъ наружнаго давленія воздуха и его присутствіе является необходимымъ уже по послѣднимъ причинамъ. Часто встрѣчающееся обстоятельство заслуживаетъ быть упомянутымъ уже здѣсь. Изъ такихъ небольшихъ вакуумъ-аппаратовъ обыкновенно удаляется воздухъ посредствомъ водолучистыхъ насосовъ. Теперь бываютъ случаи, что изъ водопровода, къ которому придѣлывается водолучистый насосъ, въ другомъ мѣстѣ неожиданно выпускается такое количество воды, что давленіе наружнаго воздуха превышаетъ давленіе воды въ водопроводѣ. Въ такомъ случаѣ вода изъ водолучистаго насоса можетъ поступить въ аппаратъ и конденсаторъ является здѣсь, какъ промежуточный или предохранительный сосудъ, задерживая въ себѣ подобную воду.

Рис. 145. Поршневый воздушный насосъ для вакуумъ-аппаратовъ фабрики G. Christ'a въ Берлинѣ.

Нагрѣваніе аппарата происходитъ, такъ какъ нижняя часть снабжена двойнымъ дномъ, пропусканіемъ туда пара, или, если пара не имѣется, или же, если выпариваніе должно произойти при возможно низкой температурѣ — посредствомъ горячей воды.

Стоимость аппарата рис. 144 равняется около 160 руб. Металлическія части сдѣланы изъ мѣди и внутри вылужены.

Такъ какъ, особенно въ нижней части шара, полуда легко сходитъ, то вмѣсто луженой мѣди берутъ и такую, на которую наложено олово толстымъ слоемъ, разумѣется, съ соотвѣтствующею надбавкою въ цѣнѣ. Затѣмъ заслуживаетъ вниманія новая конструкція вакуумъ-аппаратовъ съ плоскимъ дномъ, вмѣсто выпуклаго, обусловливающая болѣе скорое выпариваніе жидкости и особенно, быстрое высушиваніе экстрактовъ и другихъ веществъ. Подобный аппаратъ въ 420 mm. въ поперечникѣ, весь изъ мѣди стоитъ 200 руб. Для удаленія воздуха изъ всѣхъ этихъ аппаратовъ служатъ обыкновенно такъ-наз. водолучистые насосы. Но, чтобы исполнить свою цѣль сколько нибудь удовлетворительно, они требуютъ очень

сильный напоръ въ водопроводѣ и поэтому много воды, около 5—600 литровъ часъ. Болѣе быстрое и интенсивное выкачиваніе достигается посредствомъ по неваго воздушнаго насоса. Но не слѣдуетъ выбирать слишкомъ мален и легкій насосъ, такъ какъ сбереженія, сдѣланныя, при покупкѣ, совершенно ис чиваются впослѣдствіи требуемою ими болѣе интенсивною работою.

Солидный, удобный воздушный насосъ, прикрѣпляемый къ стѣнѣ, изобра на рис. 145. Онъ построенъ для ручнаго производства, но можетъ быть приспособл и для машиннаго движенія.

2) Вакуумъ-аппаратъ для фармацевтическихъ лабора рій. Эти аппараты назначены уже для приготовленія фармацевтическихъ пр ратовъ въ болѣе значительномъ количествѣ и устроены такъ, что въ нихъ мог быть выпариваемы какъ водныя жидкости, такъ и спиртныя извлеченія для получ обратно спирта. Они устроены какъ для отопленія парами, такъ и теплою во при очень чувствительныхъ препаратахъ.

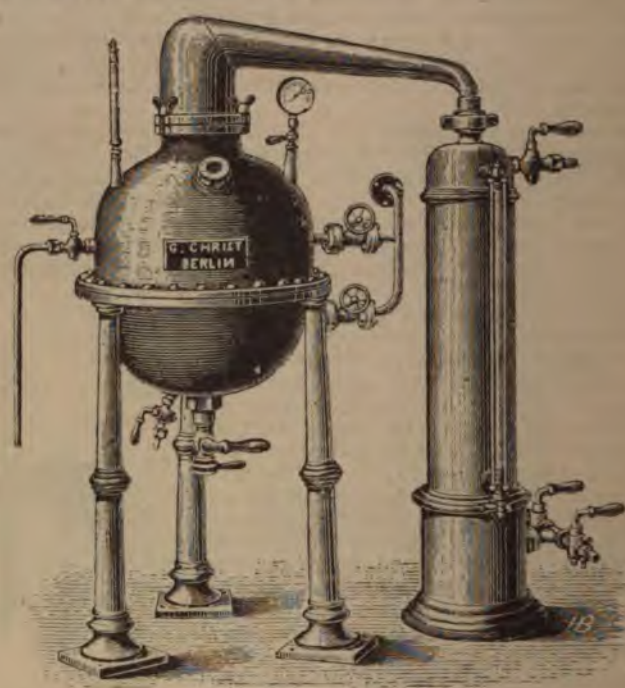


Рис. 146. Вакуумъ-аппаратъ для фармацевтическихъ лабораторій, фабрики G. Christ'a въ Берлинѣ.

На рис. 146 изображенъ подобный вакуумъ-аппаратъ съ двойнымъ днищемъ дл отопленія парами. Видный на рисункѣ второй, верхній паровой клапанъ служитъ дл того, чтобы при очищеніи пропускать пары во внутрь аппарата. Аппаратъ снабжен окошкомъ, рабочимъ отверстіемъ, всасывающимъ краномъ съ трубкою, вакуумомет ромъ и термометромъ и приспособленіемъ для полученія пробы во время работы.

Аппараты изъ мѣди, внутри вылуженные, стоятъ: при емкости

40	литровъ	450 руб.
60	„	540 „
80	„	625 „

Если мѣдь покрыта слоемъ олова, то съ соотвѣтствующею надбавкою въ цѣнѣ.

3) Если не имѣется вакуумъ-аппарата, то можно съ успѣхомъ пользоваться выпарительнымъ приборомъ Hager'a для отгонки спирта при 40—60° C. (См. рис. 43 на стр. 203). Профильтрованную спиртную или эѳирно-спиртную жид кость вливаютъ въ находящійся въ паровой банѣ оловянный котелъ (a), или при

небольшомъ количествѣ въ фарфоровую чашку (h), покрываютъ выпарительнымъ приборомъ (b) и заботятся о хорошемъ охлажденіи его. Спиртъ или спирто-эоиръ быстро отгоняются и послѣ удаленія прибора экстрактъ сгущается окончательно въ томъ-же мѣстѣ.

Рисунокъ представляетъ поперечный разрѣзъ прибора, находящагося на вставномъ котлѣ (a) такъ наз. пароваго аппарата (g), Выпарительный приборъ представляетъ конической сосудъ (съ угломъ въ 80—90°) изъ бѣлой жести (b), окруженный вторымъ коническимъ сосудомъ, получившимъ конструкцію холодильника Либиха посредствомъ воронки (c) и трубки (d), такъ что конусъ (b) можетъ быть безпрерывно охлаждаемъ. Внутри конуса (b) припаянъ въ наклонномъ положеніи жёлобокъ (r), выходящій снаружи въ трубкѣ (f). Внутренній конусъ снабженъ выступающимъ краемъ, посредствомъ котораго онъ можетъ быть плотно поставленъ на котелъ пароваго аппарата. Ясно, что пары, прикасающіеся къ стѣнкамъ конуса (b), сгущаются, собираются въ жидкомъ состояніи въ жёлобкѣ (r) и вытекаютъ по трубѣ (f). Остальное понятно изъ рисунка.

Рис. 147. Аппаратъ для помѣшиванія, фабрики G. Christ'a въ Берлинѣ.

II. Мѣшалка, приводимая въ движеніе горячимъ воздухомъ, G. Christ'a въ Берлинѣ.

На сколько важно безпрерывное помѣшиваніе при выпариваніи растворовъ экстрактовъ, уже было изложено выше, на стр. 701. Для помѣшиванія небольшаго количества жидкости, съ цѣлью болѣе быстраго выпариванія, пользовались до сихъ поръ въ лабораторіяхъ или пружинными аппаратами или приборами, приводимыми въ движеніе водою. Первые очень дороги, а послѣдніе требуетъ водопроводъ съ довольно сильнымъ напоромъ и, вслѣдствіе значительной траты воды оказываются еще болѣе дорогими.

Преимущества новаго небольшаго аппарата для помѣшиванія, съ двигателемъ посредствомъ горячаго воздуха, G. Christ'a (рис. 147) заключаются въ томъ, что онъ требуетъ самый незначительный расходъ, въ день не болѣе $^1/_{10}$ литра спирта. Затѣмъ, его можно поставить въ любое мѣсто.

Мѣшалка снабжена стекляными лопатками, которыя могутъ быть переставляемы; сверхъ того рукавъ, держащій мѣшалку, передвигается въ сторону, такъ что находящаяся подъ нимъ чашка легко отнимается. Это все преимущества, говорящіе въ пользу аппарата.

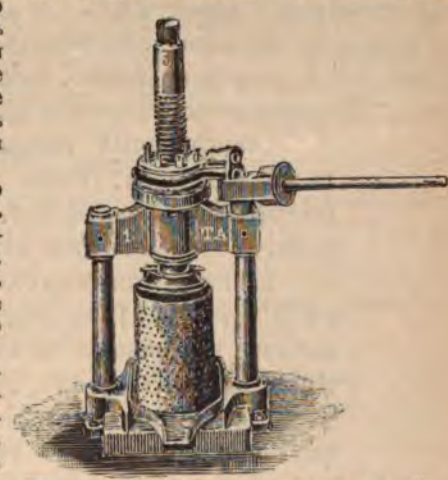


Рис. 148. Дифференціально-рычажный прессъ.

III. О прессахъ.

Общеупотребительные раньше винтовые прессы въ послѣдніе 5 лѣтъ мало-по-малу вытѣсняются такъ-наз. дифференціально-рычажнымъ прес-

сомъ. Послѣдній допускаетъ произведеніе огромнаго давленія при употребленіи относительно незначительной силы. На рис. 148 изображенъ подобный прессъ средней величины для тинктуръ. Прессы эти доставляются съ цилиндрами отъ $1^1/_2$, 3, 6, до 12 литровъ емкости. Для выжиманія матеріала, служащаго для приготовленія экстрактовъ, эти прессы оказываются превосходными.

188. Extracta fluida.

Жидкіе экстракты. Fluidextracte. Extraits liquides ou fluides. Fluid Extracts.

Всѣ жидкіе экстракты приготовляются такимъ образомъ, чтобы вѣсъ ихъ вполнѣ соотвѣтствовалъ такому же вѣсовому количеству того порошкообразнаго растительнаго вещества, изъ котораго они были приготовлены. Если, напр., взяты были 100 граммовъ порошка корня, коры и травы, для добыванія изъ нихъ жидкаго экстракта, то нужно получить ровно 100 граммовъ послѣдняго, чтобы всякій данный пріемъ соотвѣтствовалъ такому же количеству взятаго корня, коры или травы.

Всѣ жидкіе экстракты получаются путемъ вытѣсненія или перколаціи, въ особенномъ приборѣ — перколаторѣ (Percolator), въ который помѣщаютъ порошокъ растительнаго вещества и, затѣмъ, изъ него постепенно извлекаютъ составныя части подходящими жидкостями (Menstrua), которыя растворяютъ и уносятъ ихъ въ концентрированномъ видѣ. Смотря по качеству составныхъ частей растеній, берутъ спиртъ, или смѣсь спирта съ водою, или смѣсь спирта, воды и глицерина.

При производствѣ перколаціи соблюдаются слѣдующія правила:

Извлекаемый предметъ превращаютъ въ порошокъ такой мелкости, какая указана при каждомъ жидкомъ экстрактѣ въ частности. Степень мелкости порошка зависитъ отъ качества извлекаемаго предмета, а также и отъ свойствъ извлекателя (Menstruum). Сильно разбухающія отъ воды вещества, содержащія камедь, слизь и сахаръ, превращаются въ крупный порошокъ, а вещества, извлекаемыя спиртомъ, превращаются въ мелкій порошокъ.

Самое приготовленіе жидкихъ экстрактовъ нѣсколько различно, смотря по тому, содержитъ-ли извлекающая жидкость глицеринъ или нѣтъ.

I. Если извлекающая жидкость не содержитъ глицерина, то 100 ч. порошка извлекаемаго вещества смѣшиваютъ съ достаточнымъ количествомъ предписанной

жидкости, чтобы порошокъ болѣе не могъ въ себѣ всасывать. Эту массу оставляютъ часа 3 въ хорошо закупоренной банкѣ, послѣ чего кладутъ ее въ перколаторъ, стараясь, чтобы въ немъ не образовалось пустыхъ пространствъ. Послѣ этого прибавляютъ столько жидкости, чтобы порошокъ былъ покрытъ ею, и чтобы изъ нижняго отверстія крана начинали вытекать капли. Затѣмъ кранъ и верхнюю часть перколатора закрываютъ и оставляютъ въ покоѣ на 24 часа при обыкновенной температурѣ, послѣ чего кранъ открываютъ, причемъ жидкость начинаетъ вытекать каплями, не болѣе 15—20 капель въ минуту. Пріемникомъ этой первой крѣпкой жидкости служитъ стклянка, съ обозначеніемъ тары ея и со знакомъ, указывающемъ на то количество жидкости по вѣсу, которое слѣдуетъ собрать, напр., 75—80 частей. — Когда такое количество крѣпкой жидкости было добыто, то она ставится въ сторону, а подъ перколаторъ ставятъ другую пустую стклянку, для собиранія втораго, болѣе слабаго извлеченія. Для этого продолжаютъ наливать въ перколаторъ ту же жидкость — menstruum до тѣхъ поръ, пока порошокъ не окажется истощеннымъ, что видно по безцвѣтнымъ каплямъ, вытекающимъ изъ крана.

Это второе слабое извлеченіе перегоняютъ для полученія части употребленнаго спирта, а остатокъ выпариваютъ, при 50°, до 25 или 20 частей, которыя примѣшиваются къ первой крѣпкой жидкости (75—80 частей), такъ чтобы получилось ровно 100 ч. жидкаго экстракта, т. е. столько же, сколько было взято извлекаемаго вещества.

II. Если къ извлекающей жидкости прибавляется глицеринъ, то жидкость раздѣляется на двѣ части, изъ которыхъ первая часть содержитъ спиртъ, воду и глицеринъ, а вторая содержитъ лишь спиртъ и воду. Пропорція этихъ двухъ смѣсей будетъ указана при каждомъ жидкомъ экстрактѣ въ частности.

Для полученія жидкаго экстракта, содержащаго глицеринъ, 100 ч. порошка извлекаютъ въ томъ же перколаторѣ и такимъ же образомъ, какъ описано выше, смѣсью, состоящею изъ спирта, воды и глицерина, а потомъ, по израсходованіи сказанной смѣси, начинаютъ извлекать второю смѣсью, состоящею изъ спирта и воды. Такимъ образомъ, первое извлеченіе, т. е. болѣе

крѣпкое, содержитъ глицеринъ, спиртъ и воду, а второе, слабое извлеченіе, содержитъ лишь спиртъ и воду.

Оба экстракта, I и II, оставляются на нѣсколько дней для отстаиванія, послѣ чего они фильтруются.

Жидкіе экстракты отличаются отъ обыкновенныхъ экстрактовъ опредѣленнымъ содержаніемъ составныхъ частей растеній и тѣмъ, что приготовляются безъ всякаго дальнѣйшаго очищенія.

Флуидъ-экстракты (жидкіе экстракты) представляютъ извлеченія сыраго лѣкарственнаго средства, которыя, приготовленныя по способу вытѣсненія, содержатъ дѣйствующія начала сыраго матеріала въ прочной, удобосохранимой формѣ и относительно дозировки находятся въ простомъ отношеніи къ послѣднему.

Исторія. Способъ вытѣсненія для извлеченія растительнаго матеріала ввели въ фармацію Boullay отецъ († 1858) и Boullay сынъ († 1835). Въ 1836 г. рекомендовалъ A. Guillermond употребленіе Real'скаго пресса съ тою же цѣлью. Dehamel и Procter распространили способъ въ Америкѣ; они помѣстили его въ 1840 г. въ издаваемую ими американскую фармакопею. Съ тѣхъ поръ приготовленные этимъ способомъ экстракты завоевали себѣ прочное положеніе, особенно въ Америкѣ и нашли, наконецъ, дорогу и въ нашу фармакопею.

Преимущества флуидъ-экстрактовъ передъ обыкновенными экстрактами. Преимущества заключаются въ томъ, что въ флуидъ-экстрактахъ мы имѣемъ вытяжки, приготовленныя при обыкновенной температурѣ и въ отсутствіи воздуха, почему и полагаютъ, что они содержатъ дѣйствующія, т. е. болѣе важныя составныя части матеріала въ возможно неизмѣненной, первоначальной ихъ формѣ. Это достигается тѣмъ, что сперва приготовляютъ крѣпкое извлеченіе матеріала, затѣмъ уже болѣе не подвергаемое дальнѣйшей обработкѣ, а только послѣдующія, содержащія значительно меньше растворимыхъ веществъ, извлеченія сгущаются выпариваніемъ.

Дальнѣйшее преимущество жидкихъ экстрактовъ заключается еще въ томъ, что дозировка ихъ равняется дозировкѣ служащаго для приготовленія сыраго матеріала, такъ какъ 100 ч. матеріала должны давать 100 ч. флуидъ-экстракта, что представляетъ значительное облегченіе для врача.

Затѣмъ приводится еще то обстоятельство, что флуидъ-экстракты вообще не портятся и, какъ уже было замѣчено, представляютъ сырой матеріалъ, такъ сказать, въ жидкой формѣ, что дѣйствующія начала лѣкарственнаго матеріала находятся въ нихъ въ той же формѣ, какъ и въ сыромъ продуктѣ, потому что при приготовленіи наибольшая часть дѣйствующихъ веществъ получается безъ нагрѣванія, чѣмъ и разложеніе ихъ сокращается до минимума.

Принципъ перколаціи и терминологія. Принципъ перколаціи состоитъ въ томъ, что извлекаемый матеріалъ, въ измельченномъ, какъ указано, видѣ сперва намачивается растворителемъ (menstruum) и оставляется на нѣкоторое время (2—3 часа), затѣмъ помѣщается въ подходящій сосудъ (перколаторъ). Въ послѣднемъ онъ

обливается такимъ количествомъ жидкости (menstruum), чтобы матеріалъ остался покрытымъ, послѣ того, какъ онъ весь пропитался ею. При такихъ условіяхъ даютъ жидкости дѣйствовать на порошкованный матеріалъ въ продолженіе 24 часовъ. Послѣ этого времени устраиваютъ такъ, чтобы образовавшійся растворъ могъ вытекать медленно (по 15—20 капель въ минуту), затѣмъ заботятся о томъ, чтобы по мѣрѣ выхода внизу насыщеннаго раствора, на верху прибавлялись новыя количества растворителя. Вытекающую внизу, содержащую растворимыя части лѣкарственнаго матеріала, жидкость называютъ перколатомъ или перколатурою.

Если на 100 ч. матеріала собралось около 75—80 частей перколата, то это количество оставляется въ сторонѣ, какъ перколатъ № I, а перколація продолжается, пока не начнетъ вытекать изъ крана совершенно безцвѣтный перколатъ. Полученныя теперь извлеченія (перколатъ № II) выпариваются до консистенціи жидкаго экстракта, который растворяется въ такомъ количествѣ первоначальнаго растворителя (menstruum), чтобы получилось 25—20 частей. Обѣ жидкости (полученныя впервые 75—80 ч. перколата I и затѣмъ 25—20 ч. перколата II) смѣшиваются и даютъ вмѣстѣ 100 ч. флуидъ-экстракта.

Въ строгомъ смыслѣ слова эти указанія соотвѣтствуютъ только способу I фармакопеи.

Способъ II фармакопеи, которымъ пользуются, если растворитель содержитъ глицеринъ, отличается отъ перваго въ нѣкоторыхъ подробностяхъ. По способу II работаютъ двумя растворителями: сперва собираютъ также 75—80 ч. перколата I, какъ выше, наливаніемъ растворителя, содержащаго глицеринъ и оставляютъ въ сторонѣ; затѣмъ оканчиваютъ перколацію вторымъ растворителемъ, несодержащимъ глицерина. Перколатъ II сгущается, какъ выше указано, растворяется во второмъ растворителѣ до 25—20ч. и смѣшивается съ первымъ.

Сосуды, въ которыхъ собираются перколаты, называются пріемниками. Они тарируются и тара отмѣчается на самомъ сосудѣ разъ навсегда.

Растворитель выбирается согласно свойствамъ извлекаемаго матеріала. Въ большинствѣ случаевъ употребляется спиртъ различной крѣпости (способъ I) или смѣсь спирта, воды и глицерина (способъ II), сверхъ того растворитель можетъ содержать еще другія примѣси, какъ соляную кислоту (у Extr. Secal. cornuti fluid.) или амміачный растворъ и др.

Степень измельченія матеріала. Въ этомъ отношеніи фармакопея даетъ указанія въ каждомъ отдѣльномъ случаѣ. Здѣсь руководствуются также общими указаніями фармакопеи, что сильно разбухающія отъ воды вещества, содержащія камедь, слизь и сахаръ, превращаются въ крупный порошокъ, а вещества, извлекаемыя спиртомъ, получаютъ форму болѣе мелкаго порошка.

Перколаторы.

Этимъ названіемъ опредѣляются аппараты, въ которые помѣщается матеріалъ, назначенный для извлеченія посредствомъ способа вытѣсненія.

По матеріалу, изъ котораго они приготовлены, перколаторы могутъ быть изъ стекла, луженой мѣди, олова, не содержащаго свинца, эмальированнаго желѣза[1]) или глины.

---

[1]) Не пригодно желѣзо, не покрытое подходящимъ матеріаломъ, по легко понятнымъ причинамъ (содержаніе дубильной кислоты въ матеріалѣ, ржавѣніе желѣза).

По формѣ они представляютъ цилиндрическіе сосуды, но показывающіе нѣкоторыя отклоненія отъ чистой формы цилиндра, такъ какъ къ одному концу они обыкновенно съуживаются.

Въ принципѣ можно различать два рода конструкцій:

а) Перколаторы, при которыхъ спускъ перколата производится при помощи сифона. Они изображены на рис. 149 и 150. Здѣсь перколаторъ представляется въ видѣ высокаго цилиндрическаго сосуда, открытаго только въ одномъ концѣ, въ который вставлена почти до самаго дна стеклянная трубка. Вокругъ послѣдней укладывается матеріалъ и жидкость спускается при помощи переставнаго сифона. Эту конструкцію нельзя назвать практичною.

b) Перколаторы, въ которыхъ спускъ жидкости производится черезъ кранъ. Употребляемые въ послѣднее время перколаторы всѣ устроены согласно послѣднему принципу.

Рис. 149. Перколаторъ съ сифономъ.

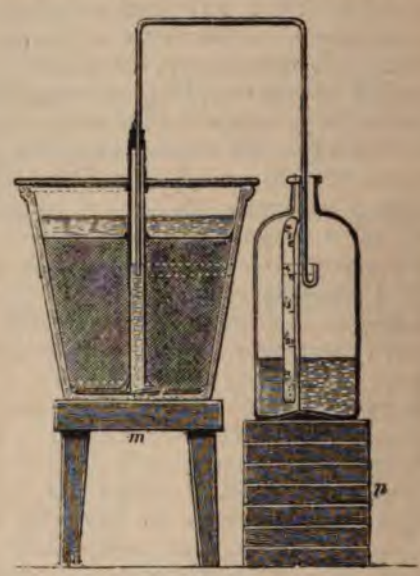


Рис. 150. Перколаторъ съ сифономъ.

Въ наиболѣе простой формѣ эти перколаторы представляютъ узкіе, цилиндрическіе, на обоихъ концахъ открытые сосуды, съуживающіеся къ одному концу на столько, что на послѣдній легко можетъ быть надѣваема резиновая трубка. (Для производства опытовъ въ небольшомъ количествѣ можно пользоваться обыкновенными стклянками съ отшибленнымъ дномъ). Къ резиновой трубкѣ присоединяютъ довольно длинную стеклянную трубку. Чтобы получить возможность, прекратить по желанію стокъ перколата, къ перколатору придѣлываютъ кранъ или пользуются нажимомъ для замыканія резиновой трубы. Послѣ „укладки“ матеріала въ перколаторъ, наливаютъ растворитель при открытомъ стокѣ, а стеклянную трубку устанавливаютъ въ положеніи, указанномъ пунктированными линіями. Въ такомъ положеніи легко выходитъ воздухъ изъ перколатора, но перколатъ не вытекаетъ. Наливаніе растворителя прекращаютъ, когда жидкость въ стеклянной трубкѣ находится выше уровня матеріала въ перколаторѣ. Затѣмъ закрываютъ кранъ, вытекающую при опусканіи трубы жидкость выливаютъ обратно въ перколаторъ и послѣдній закрываютъ подходящею крышкою. (Рис. 151—153).

Такъ какъ необходимо, чтобы во время перколаціи матеріалъ всегда оставался покрытымъ растворителемъ (чтобы въ матеріалѣ не образовались воздушные ходы), а безпрерывное наливаніе жидкости оказывается неудобнымъ, то наливаніе производится автоматически; для этого наполняютъ стклянку растворителемъ и закрываютъ пробкою, содержащею стеклянную трубочку такой длины, чтобы, если стклянку ставить опрокинутою на перколаторъ, трубочка оканчивается какъ разъ на томъ уровнѣ, на которомъ желаютъ держать жидкость въ перколаторѣ. Какъ

только уровень жидкости въ перколаторѣ опустится, въ запасную стклянку проникаетъ воздухъ и изъ нея вытекаетъ соотвѣтствующее количество жидкости.

Послѣ сказаннаго, помѣщенныя здѣсь изображенія различныхъ видовъ перколаторовъ уже болѣе не требуютъ дальнѣйшаго объясненія, какъ представляющія между собою лишь видоизмѣненія.

На рис. 154 стр. 722 изображенъ предложенный K. Zechlin'омъ перколаторъ изъ глины съ указаніемъ размѣровъ. Онъ понятенъ безъ дальнѣйшихъ объясненій и служитъ для приготовленія 2,5—3 kg. флуидъ-экстракта.

По указаніямъ E. Dieterich'a, G. Christ въ Берлинѣ изготовляетъ такъ наз. перколаторъ Christ-Dieterich'a (рис. 155) изъ эмальированнаго желѣза или вылуженной мѣди или глины. Обыкновенно принятыя величины равняются 1—2, 4—5 и 9—10 литрамъ емкости.

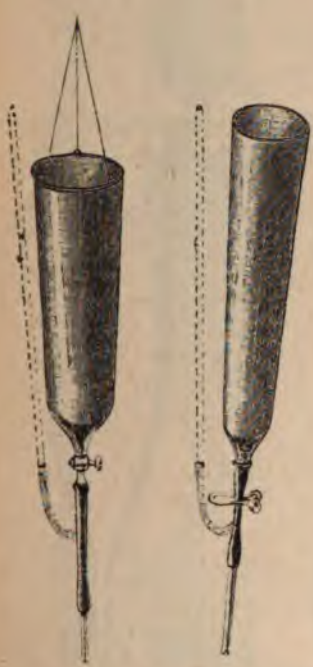


Рис. 151. Простые перколаторы со стекляннымъ краномъ и съ нажимомъ.

Рис. 152. Стеклянный перколаторъ въ дѣйствіи.

Если въ такомъ аппаратѣ желаютъ работать съ меньшими количествами матеріала, то требуется вставленіе въ стклянку A лишь болѣе длинной трубки (e), т. е. такой длины, чтобы она погрузилась въ жидкость, находящуюся въ перколаторѣ.

На рис. 155 виденъ составленный и готовый къ употребленію перколаторъ. Послѣ открытія крана (c) течетъ изъ стклянки A по трубочкѣ (e) такое же количество жидкости въ сосудъ B, сколько изъ него вытекаетъ, такъ что количество жидкости въ сосудѣ остается неизмѣненнымъ. (a) и (b) представляютъ два ситовидныхъ дна, которыя вынимаются и между которыми можетъ быть положена вата.

То обстоятельство, что ситовидныя дна могутъ выниматься, является очень удобнымъ на случай очистки аппарата и представляетъ большое преимущество передъ стеклянными перколаторами.

На той-же фигурѣ изображена направо снятая съ перколатора стклянка A; съ крышкою C. Если, напр., перколаторъ наполненъ, то стклянка A вмѣстѣ съ крышкою C легко надѣвается въ обратномъ положеніи на сосудъ B. Самъ перколаторъ находится въ деревянной доскѣ, прикрѣпленной къ стѣнѣ.

Фабрикантъ E. A. Lentz въ Берлинѣ, основываясь на принципѣ извѣстнаго Real'скаго пресса и американскихъ перколаторовъ, составилъ новый, очень практичный и усовершенствованный перколаторъ (система Lentz'a), который даетъ возможность каждому аптекарю приготовлять самому требуемые имъ флундъ-экстракты. Этотъ аппаратъ можно рекомендовать какъ практичный и производительный вспомогательный аппаратъ для аптечной лабораторіи. Онъ устроенъ по американской системѣ и отличается отъ другихъ извѣстныхъ видовъ тѣмъ, что извлекаемый матеріалъ, смотря по надобности (мелкость порошка или его способность разбуханія), можетъ быть въ него вдавливаемъ болѣе или менѣе сильно, чтобы уравновѣшивать слишкомъ быстрый или слишкомъ медленный протокъ жидкости. Для равномѣрнаго извлеченія является необходимымъ, препятствовать до извѣстной степени разбуханію матеріала, такъ какъ иначе легко могутъ образоваться каналы, по которымъ жидкость проходитъ, не дѣйствуя на матеріалъ.

Нажиманіе различнаго количества матеріала является только возможнымъ при цилиндрической формѣ аппарата.

Рис. 153. Аппаратъ для 3-хъ перколацій одновременно.

Рис. 154. Перколаторъ изъ глины K. Zechlin'a.

Вопросъ, какую форму долженъ имѣть перколаторъ, чтобы давать наибольшее количество растворимыхъ веществъ, былъ уже обсуждаемъ неоднократно. Американцы, обладающіе наибольшею опытностью относительно приготовленія флундъ-экстрактовъ, работаютъ исключительно съ цилиндрическими аппаратами, чтобы имѣть возможность, крѣпко вдавливать матеріалъ.

Затѣмъ при аппаратѣ Lentz'a получается возможность точнаго регулированія притока и стока растворителя. Наконецъ, очень легко регулируется давленіе, которое долженъ произвести растворитель на извлекаемый матеріалъ, и на которомъ именно основываются преимущества этого способа, поднимая и опуская сосудъ, содержащій растворитель. Дальнѣйшимъ преимуществомъ можетъ служить то, что матеріалъ огражденъ отъ всякаго прикосновенія къ нему воздуха. Уходъ за аппаратомъ очень простъ и несложенъ, онъ примѣнимъ при всякихъ мѣстныхъ условіяхъ и можетъ быть требляемъ еще, какъ приспособленіе для быстраго профильтровыванія жидкостей.

Устраиваемые Lentz'омъ перколаторы для приготовленія флундъ-экстрактовъ раздѣляются на два разряда: I. простые перколаторы (рис. 156) перколаторы съ фильтровочнымъ приборомъ (рис. 157).

могутъ быть примѣняемы вездѣ безъ дальнѣйшихъ приспособленія, между тѣмъ какъ послѣдніе, хотя и представляютъ перколаторы наилучшей конструкціи, во, какъ фильтровочные аппараты, требуютъ присутствія водопровода подъ давленіемъ. Первые поэтому окажутся болѣе подходящими для маленькихъ провинціальныхъ аптекъ, вторые — для аптекъ въ большихъ городахъ, имѣющихъ водопроводъ.

Нѣкоторымъ образомъ фильтрованіе жидкости происходитъ уже въ самомъ перколаторѣ. Но во многихъ случаяхъ послѣдняго не достаточно, и перколатъ долженъ быть профильтрованъ еще разъ. Въ виду этого и оказывается практичнымъ имѣть приспособленіе для фильтрованія при самомъ перколаторѣ. Подобный аппаратъ допускаетъ тогда три различныхъ примѣненія: 1) какъ простой перколаторъ, 2) какъ фильтрующій перколаторъ и 3) просто какъ фильтровочный аппаратъ для различныхъ цѣлей. Нѣтъ сомнѣнія, что при подобной комбинаціи достигается двоякая цѣль: 1)

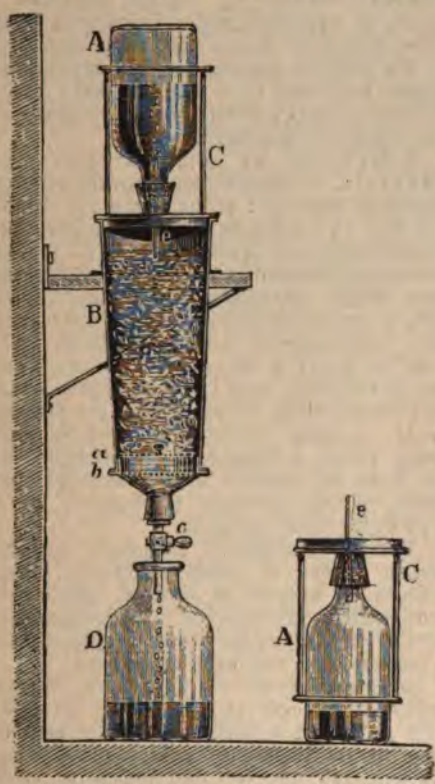


Рис. 155. Перколаторъ Christ-Dieterich'a.

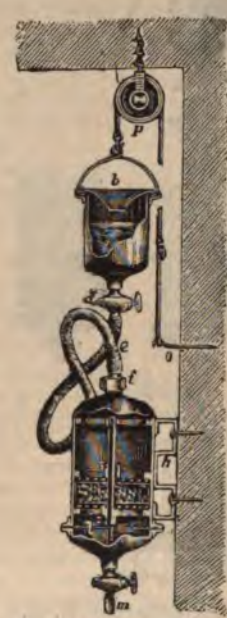


Рис. 156. Перколаторъ E. A. Lentz'a.

разрѣженіемъ воздуха въ стклянкѣ получается въ резервуарѣ усиленное давленіе, такъ что резиновая трубка (e) можетъ быть очень коротка или даже совсѣмъ отсутствовать, и 2) непосредственно въ пріемникѣ получается прозрачный, фильтрованный перколатъ. Слѣдовательно, вездѣ тамъ, гдѣ имѣется водопроводъ съ давленіемъ воды, можно будетъ съ выгодою пользоваться фильтровочнымъ аппаратомъ рис. 157.

Весь аппаратъ (рис. 156 и 157) состоитъ изъ 1) мѣднаго, внутри вылуженнаго, цилиндра (h) (собственно перколатора) для помѣщенія матеріала, съ нижнимъ ситовиднымъ дномъ (g), верхнимъ ситовиднымъ дномъ (i), скобами (k), крышкою съ винтами и выпускнымъ краномъ (m),

2) мѣднаго резервуара (c) для растворителя, съ краномъ, крышкою и ручкою для удобнаго привѣшиванія на шнуркѣ надъ блокомъ, укрѣпленнымъ въ потолкѣ,

3) соединяющей оба сосуда резиновой трубы (e) съ приспособленіемъ для привинчиванія. При болѣе объемистыхъ аппаратахъ (до 10 литровъ емкости) цилиндръ прикрѣпленъ къ стѣнѣ, какъ видно на рисункѣ 156, причемъ соединеніе

крана (m) со стклянкою, носящею всосательный кранъ (q) производится посредствомъ резиновой кишки. Небольшіе аппараты, (емкости въ 2 или 5 литровъ) какъ видно на рис. 157, вставляются прямо на пріемникъ; по желанію прибавляется въ послѣднемъ случаѣ стативъ (s), какъ на рис. 157, для укрѣпленія перколатора (h). Если перколаторъ имѣетъ приспособленіе для фильтрованія, то между винтами въ крышкѣ K находится еще третье сито, покрываемое пропускною бумагою.

Если требуется перколація меньшаго количества матеріала, чѣмъ соотвѣтсвуетъ емкости цилиндра, то каждый цилиндръ снабженъ видными на рисункѣ приспособленіями: кромѣ обыкновенныхъ ситъ (g и i) изъ которыхъ (i) можетъ быть укрѣпляемо въ любомъ мѣстѣ посредствомъ нажима, имѣется еще третье сито (h) съ такимъ же нажимомъ, какъ (i), которое въ такомъ случаѣ замѣняетъ ситовидное дно (g). На сито (h) кладутъ тогда матеріалъ и покрываютъ, какъ обыкновенно, ситомъ (i). Такимъ образомъ можно помѣстить въ цилиндръ любое количество матеріала, при чемъ получится только болѣе или менѣе толстый слой. На рисункѣ виденъ разрѣзъ переверотеннаго цилиндра, при чемъ (h i) представляетъ слой матеріала. Такого рода конструкція гарантируетъ перколатору обширное примѣненіе.

Рис. 157. Перколаторъ E. A. Lentz'a съ фильтровочнымъ приборомъ.

Обращеніе съ перколаторомъ Lentz'a въ дѣйствіи. Снаряженіе перколатора производится слѣдующимъ образомъ: въ цилиндръ (h) вставляется сперва сито (g), поближе ко дну, покрывается фильтровочною матеріею (фланелью и т. п.) и послѣдняя намачивается соотвѣтствующимъ растворителемъ. На фланель кладутъ матеріалъ, измельченный, какъ предписано, и также пропитанный растворителемъ. Матеріалъ укладывается плотнѣе поближе ко дну и полегче къ верху и покрывается также фланелью. Теперь вствляется сито (i) и прикрѣпляется надъ самымъ матеріаломъ посредствомъ нажима, привинчивается крышка, перколаторъ переворачивается крышкою внизъ и ввѣшается въ штативъ или къ стѣнѣ. Если перколаторъ имѣетъ приборъ для фильтрованія, то подъ крышкою помѣщается еще третье сито съ пропускною бумагою.

Теперь соединяютъ цилиндръ посредствомъ резиновой трубки съ резервуаромъ (c). Послѣдній спускается на шнуркѣ съ потолка, наполняется растворителемъ и укрѣпляется на необходимой, впослѣдствіи регулируемой, высотѣ, прикрѣпляя шнурокъ подходящимъ образомъ на крючкѣ.

Открывая кранъ (d) впускаютъ въ цилиндръ потребное количество растворителя, который намачиваетъ матеріалъ и постепенно извлекаетъ его составныя части. Перколатъ собирается черезъ кранъ (m) на рис. 156 или непосредственно въ пріемникъ, или фильтруется предварительно черезъ отдѣльный фильтръ или, гдѣ онъ имѣется, черезъ фильтровальный аппаратъ, находящійся при самомъ перколаторѣ.

Техника перколаціи.

Для снаряженія перколатора и установленія свободнаго стеченія совершенно прозрачнаго перколата, выходное отверстіе покрываютъ тонкимъ, но плотнымъ слоемъ промытой шерсти, а на послѣднюю кладутъ одинъ или нѣсколько кружковъ фланели, плотно прилегающихъ къ стѣнкамъ перколатора. Въ болѣе объемистыхъ перколаторахъ находится въ незначительной вышинѣ надъ дномъ, второе ситовидное дно, въ центрѣ которато вставлена при перколаторахъ съ сифономъ отводная труба. Въ послѣднихъ ситовидное дно покрывается лишь однимъ или нѣсколькими кружками фланели или кружкомъ войлока.

Назначенный для извлеченія сухой, извѣстный по вѣсу порошокъ тщательно смѣшивается въ ступкѣ, глубокомъ котлѣ или въ соотвѣтствующемъ его количеству другомъ сосудѣ съ достаточнымъ количествомъ предписаннаго растворителя такъ,

чтобы всѣ слои и частицы намокли совершенно и равномѣрно, но масса при этомъ все таки сохранила скорѣе видъ сыраго порошка, чѣмъ кашицеобразной массы. При болѣе значительныхъ количествахъ массу протираютъ одинъ или два раза сквозь рѣдкое сито. Она укладывается затѣмъ въ перколаторъ и, смотря по толщинѣ и по свойствамъ растительнаго матеріала, нажимается болѣе или менѣе крѣпко, но во всѣхъ слояхъ равномѣрно. При не очень большихъ количествахъ равномѣрность достигаютъ тѣмъ, что всю массу помѣщаютъ одновременно въ перколаторъ и нажимаютъ сперва трясеніемъ перколатора, а затѣмъ легкимъ давленіемъ массы сверху. Степень нажиманія опредѣляется въ общемъ по количеству и по роду слизистыхъ и разбухающихъ составныхъ частей порошка и по крѣпости спирта въ растворителѣ.

Выравненная поверхность массы затѣмъ покрывается однимъ или нѣсколькими, плотно прилегающими къ стѣнкамъ перколатора, фланелевыми кружками. Чтобы сохранять за послѣдними и за верхними слоями матеріала, остающуюся всегда одинаковою, плотность, отягощаютъ верхній фланелевый кружокъ нѣсколькими слоями стеклянныхъ шариковъ, по $^1/_2$—2 cm. въ размѣрѣ, какіе употребляются дѣтьми для игры.

Въ наполненный такимъ образомъ перколаторъ наливаютъ на массу постепенно или безпрерывною струею, при помощи самодѣйствующаго приспособленія, часть растворителя, пока извлекаемый матеріалъ не будетъ пропитанъ равномѣрно до самыхъ нижнихъ слоевъ, до вытѣсненія всего воздуха, и не наполнитъ цилиндръ до поверхности матеріала. Тогда закрываютъ перколаторъ внизу, смотря по существующимъ приспособленіямъ, выливаютъ вытекшую жидкость обратно въ перколаторъ, закрываютъ верхнее отверстіе возможно плотно и оставляютъ все на 24 часа для мацерированія.

При бо̀льшей продолжительности мацерированія, а также и во время перколаціи слѣдуетъ по возможности препятствовать улетучиванію спирта и, вслѣдствіе этого, измѣненію растворителя, тѣмъ, что возможно плотно закрываютъ перколаторъ, а во многихъ случаяхъ даже и пріемникъ. Это производится, смотря по величинѣ и конструкціи перколатора, при болѣе объемистыхъ изъ нихъ плотно закрывающимися деревянными и жестяными крышками, при маленькихъ же — 0,5 — 1,0 cm. толстыми резиновыми кружками, плотно примыкающими къ краямъ перколатора, или же посредствомъ особо приготовленныхъ тонкихъ, эластичныхъ резиновыхъ крышекъ, натягиваемыхъ надъ краями перколатора.

По окончаніи мацераціи начинаютъ перколацію, открывая или устанавливая нижній выходъ перколатора или вставляя въ перколаторъ сифонъ; при послѣднихъ (рис. 149 и 150) скорость стока жидкости регулируютъ соотвѣтствующимъ пониженіемъ или повышеніемъ уровня жидкости въ перколаторѣ и пріемникѣ или въ отводной трубкѣ, такъ что жидкость, смотря по количеству взятаго для обработки матеріала и по содержанію перколата, стекаетъ, болѣе или менѣе скоро, каплями. Стекающій въ самомъ началѣ, часто не совсѣмъ прозрачный перколатъ вливается, если нужно, обратно въ перколаторъ, пока жидкость не получится совершенно прозрачною.

На пріемникѣ отмѣчаютъ тару на приклеенной бумажкѣ.

Растворитель наливается отъ времени до времени небольшими порціями, такъ что впродолженіе всей операціи поверхность массы является равномѣрно покрытою жидкостью. Это достигается болѣе практичнымъ и самодѣйствующимъ образомъ, устанавливая въ соотвѣтствующемъ положеніи стклянку, содержащую все количество или остатокъ растворителя, такъ, чтобы жидкость вытекала изъ стклянки на матеріалъ по мѣрѣ того, какъ уровень растворителя въ перколаторѣ опускается. Для этого надѣваютъ на отверстіе стклянки резиновую трубку или вставляютъ въ отверстіе пробку съ стеклянною трубочкою, переворачиваютъ вверхъ дномъ и погружаютъ отверстіе въ жидкость. (См. рис. 155) Здѣсь можно по надобности остановить или регулировать быстроту притока растворителя и стока перколата, прибавленіемъ нажима (рис. 151) или измѣненіемъ уровня жидкости въ перколаторѣ и пріемникѣ (рис. 157) или въ отводной трубкѣ или сифонѣ (рис. 149 и 150).

Для полнаго извлеченія растительнаго матеріала, смотря по качеству и свойствамъ послѣдняго, требуются растворители, различные какъ по крѣпости находящагося въ нихъ спирта, такъ и въ различномъ количествѣ. Растворитель долженъ обладать способностью проникнуть во внутренность клѣтокъ, пропитывая послѣднія, причемъ быстрота протока между клѣтками задерживается.

Растворитель проникаетъ во внутренность клѣтокъ легче и скорѣе, если матеріалъ уложенъ достаточно плотно, чѣмъ въ такомъ случаѣ, если онѣ образуютъ рыхлую и мягкую массу.

При флуидъ-экстрактахъ собирается отдѣльно указанное количество перваго перколата (по фармакопеѣ 75 — 80 частей по вѣсу матеріала*) и отставляется въ сторону; дальнѣйшія, полученныя при извлеченіи матеріала, количества перколата сгущаются, до консистенціи жидкаго экстракта, выпариваніемъ въ водяной

банѣ или — при болѣе значительномъ количествѣ, отгоняя сперва бо́льшую часть спирта и выпаривая остатокъ. Если, вслѣдствіе выдѣленія извѣстныхъ, главнымъ образомъ, смолистыхъ веществъ во время выпариванія, экстрактъ дѣлается мутнымъ или зернистымъ, то помѣшиваніе продолжается рукою и шпаделемъ, причемъ выдѣленія, если не предписывается другой способъ, растворяются прибавленіемъ спирта и соединяются съ остальнымъ количествомъ въ однообразную массу. Послѣдняя прибавляется къ первой, отставленной въ сторону, порціи и растворяется въ ней или въ достаточномъ количествѣ первоначальнаго растворителя, чтобы получился экстрактъ одинаковаго вѣса съ вѣсомъ сыраго матеріала. Степень истощенія сыраго матеріала и окончаніе перколаціи узнается при большинствѣ растительныхъ веществъ, испытывая по временамъ вытекающій перколатъ, смотря по роду лѣкарственнаго матеріала, на цвѣтъ, вкусъ, запахъ и остатокъ при выпариваніи.

Относительно **испытанія** и опредѣленія достоинства флуидъ-экстрактовъ фармакопея приводитъ количество сухаго остатка и золы въ оффицинальныхъ препаратахъ, но опредѣленіе послѣднихъ, тѣмъ не менѣе, не приноситъ никакой пользы, такъ какъ многочисленныя изслѣдованія различныхъ препаратовъ показали, что при этомъ получаются очень разнообразныя и различныя цифры. Все это служитъ только лишнимъ доказательствомъ, что аптекарь долженъ приготовлять флуидъ-экстракты (какъ и вообще всѣ галеновые препараты) въ собственной лабораторіи, и не полагаться на различныхъ поставщиковъ. (См. также испытаніе экстрактовъ, стр. 707).

Употребленіе флуидъ-экстрактовъ болѣе всего распространено въ сѣверной Америкѣ. Сѣверо-американская фармакопея содержитъ 79 флуидъ-экстрактовъ, которые мы ниже приводимъ цѣликомъ, прибавляя къ нимъ нѣсколько рецептовъ для приготовленія болѣе употребительныхъ изъ другихъ экстрактовъ, составленныхъ по различнымъ источникамъ. Американская фармакопея употребляетъ спиртъ различной крѣпости, а именно:

уд. вѣса	0,820	=	94% по объему.						
„ „	0,846	=	приготовленный смѣшиваніемъ	8	ч.	спирта уд. в.	0,820 и	1	ч. воды.
„ „	0,876	=	„ „	3	ч.	„	„	1	ч. „
„ „	0,894	=	„ „	2	ч.	„	„	1	ч. „
„ „	0,903	=	„ „	5	ч.	„	„	3	ч. „
„ „	0,928	=	„ „	1	ч.	„	„	1	ч. „
„ „	0,942	=	„ „	3	ч.	„	„	4	ч. „
„ „	0,946	=	„ „	2	ч.	„	„	3	ч. „
„ „	0,957	=	„ „	1	ч.	„	„	2	ч. „
„ „	0,974	=	„ „	1	ч.	„	„	4	ч. „

Указанныя количества относятся къ 100 g. матеріала.

Extractum fluidum Aconiti. (Am.). 100 g. Tubera Aconiti subt. pulv. извлекаютъ спиртомъ уд. вѣса 0,820, въ которомъ растворенъ 1 g. Acid. tartaric. I перколатъ 90 ccm.

„ „ **Adonidis vernalis** e Herba. Спиртомъ уд. в. 0,894.

„ „ **Apocyni cannabini** e Radice. Спиртомъ уд. вѣса 0,894 (отъ Apocynum Cannabinum L. сем. Apocyneae — Сѣверная Америка).

„ „ **Arnicae** (Am.) e Radice. Спиртомъ уд. в. 0,928. I перколатъ 90 ccm.

„ „ **Aromaticum** (Am.). 35 g. Cort. Cinnamomi Ceyl. 35 g., Rad. Zingiberis, 15 g. Sem. Cardamomi и 15 g. Sem. Myristicae (всего 100 g.) — спиртомъ уд. вѣса 0,820. I перколатъ 85 ccm.

„ „ **Asclepiae incarnatae** e Rhizomate. Спиртомъ уд. в. 0,928. (отъ Asclepias incarnata L. — Asclepiadeae — Сѣв. Америка).

„ „ **Aurantii amari** (Am.). Cortex Fructus Aurantii mundatus — спиртомъ уд. в. 0,894. I перколатъ 80 ccm.

„ „ **Baptisiae tinctoriae** e Radice. Спиртомъ уд. в. 0,928. (Отъ Baptisia tinctoria R. Brown., дикое индиго — Papilionaceae — Сѣв. Америка.).

Extractum fluidum **Belae** e Fructibus. I перколатъ смѣсью 10 g. глицерина съ 90 g спирта уд. в. 0,894, до 80 ccm., II перколатъ спиртомъ уд. в. 0,894, (изъ полусозрѣвшихъ плодовъ Aegle Marmelos Correa de Serra—Rutaceae—Остъ-Индія).

" " **Belladonnae** (Am.) e Radice. Спиртомъ уд. в. 0,820.

" " **Berberidis aquifoliae** e Radice. Спиртомъ уд. в. 0,928. I перколатъ 80 ccm.

" " **Boldo** e Foliis. Спиртомъ уд. в. 0,894. (Отъ Boldoa fragrans Gay, Monimiaceae—Чили).

" " **Brayerae anthelminthicae** (Flores Kosso) (Am.). Спиртомъ уд. в. 0,820.

" " **Buchu** (Am.) e Foliis. Спиртомъ уд. в. 0,894. (Отъ Barosma crenata Kze и др. видовъ B. —Rutaceae—Мысъ Доброй Надежды).

" " **Calami** (Am.) e Rhizomate. Спиртомъ уд. в. 0,820.

" " **Cannabis Indicae** (Am.) e Herba. Спиртомъ уд. в. 0,820.

" " **Capsici** (Am.) e Fructibus. Спиртомъ уд. в. 0,820.

" " **Cascarae Amargae** e Cortice. Спиртомъ уд. в. 0,894. (Отъ Picramnia ciliata Mart. и др. —Anacardiaceae—Мексико).

" " **Cascarillae** e Cortice. Спиртомъ уд. в. 0,946.

" " **Castaneae** (Am.). 100 g. Folia Castaneae vescae pulv. обливаютъ 500 ccm. кипящей воды, мацерируютъ 2 часа, выжимаютъ, остатокъ извлекаютъ въ перколаторѣ водою. Вытяжку выпариваютъ до 200 ccm., прибавляютъ по охлажденіи 60 ccm. спирта уд. в. 0,820, выпариваютъ профильтрованную жидкость до 80 ccm. и разбавляютъ спиртомъ уд. в. 0,820 до 100 g.

" " **Chimaphilae** (Am.). e Foliis. I перколатъ смѣсью изъ 10 g. глицерина и 90 g. спирта уд. в. 0,928 до 70 ccm., II перколатъ спиртомъ уд. в. 0,928. (Отъ Chimaphila umbellata Nutt. (Pyrola umbellata L.)—Ericaceae—Сѣверная Европа, Азія, Америка.).

" " **Chinae** (Am.). e Cort. Calisaya. I перколатъ смѣсью 25 g. глицерина и 75 g. спирта, уд. в. 0,820 до 75 ccm., II перколатъ спиртомъ уд. в. 0,876.

" " **Chiratae** (Am.) e Herba. I перколатъ смѣсью 10 g. глицерина и 90 g. спирта, уд. в. 0,928, до 85 ccm., II перколатъ спиртомъ уд. в. 0,928. (Отъ Ophelia Chirata Grieseb. (Agathotes Chirayata Don.)—Gentianeae—Сѣверная Индія).

" " **Cimicifugae** (Am.) e Rhizomate. Спиртомъ уд. в. 0,820. (Отъ Cimicifuga racemosa Barton (Actaea racemosa L.)—Ranunculaceae—Сѣверная Америка).

" " **Coca** (Am.) e Foliis. Спиртомъ уд. в. 0,928.

" " **Coffeae** e Semine. Спиртомъ уд. в. 0,942.

" " **Colae** e Nucibus. Спиртомъ уд. в. 0,894. (Отъ Cola acuminata R. Brown (Sterculia acuminata Pal. Beauv.)—Sterculiaceae—Африка).

" " **Colchici Radicis** (Am.). Спиртомъ уд. в. 0,894. I перколатъ 85 ccm.

" " **Colchici Seminis** (Am.). Спиртомъ уд. в. 0,894. I перколатъ 85 ccm.

" " **Collinsoniae** e Radice. Спиртомъ уд. в. 0,894. (Отъ Collinsonia Canadensis L.—Labiatae—Сѣверная Америка.)

" " **Colombo** (Am.) e Radice. Спиртомъ уд. в. 0,928. I перколатъ 70 ccm.

" " **Conii** (Am.) e Semine. I перколатъ спиртомъ уд. в. 0,928 до 90 ccm.; къ II перколату прибавляютъ 3 g. Acid. hydrochlor. pur. dil. уд. в. 1,049 и выпариваютъ.

" " **Cornus** (Am.) e Cortice Radicis. I перколатъ смѣсью 20 g. глицерина и 80 g. спирта уд. в. 0,928 до 85 ccm. II перколатъ спиртомъ уд. в. 0,928. (Отъ Cornus (species)—Cornaceae—Сѣверная Америка.)

" " **Coto** (verae) e Cortice. Спиртомъ уд. в. 0,894.

" " **Cubebarum** (Am.). Спиртомъ уд. в. 0,820. I перколатъ 90 ccm.

" " **Cypripedii** (Am.) e Rhizomate. Спиртомъ уд. в. 0,820. I перколатъ 85 ccm. (Отъ Cypripedium pubescens W.—Orchideae—Сѣверная Америка).

Extractum fluidum **Damianae** e Foliis. Спиртомъ уд. в. 0,894. (Отъ Turnera aphrodisiaca Ward.—Turneraceae—Сѣверная Америка).

" " **Digitalis** (Am.) e Foliis. Спиртомъ уд. в. 0,876. I перколатъ 85 ccm.

" " **Dulcamarae** (Am.) Stipitum. Спиртомъ уд. в. 0,928.

" " **Ephedrae vulgaris** e Herba. Спиртомъ уд. в. 0,957.

" " **Eriodyctii** (Yerba Santa) e Foliis. Спиртомъ уд. в. 0,876. (Отъ Eriodyction glutinosum (β serratum) Benth.—Hydroleaceae—Калифорнія).

" " **Eucalypti** (Am.) e Foliis. Спиртомъ уд. в. 0,820.

" " **Eupatorii** (Am.) e Foliis et Summitatibus florentibus. Спиртомъ уд. в. 0,928. (Отъ Eupatorium perfoliatum L.—Compositae—Сѣверная Америка).

" " **Euphorbiae** e Herba. Спиртомъ уд. в. 0,928. (Отъ Euphorbia pilulifera L.—Euphorbiaceae—Остъ-Индія).

" " **Evonymi** e Cortice Radicis. Спиртомъ уд. в. 0,928. (Отъ Evonymus atropurpureus Jacqu.—Frangulaceae—Сѣверная Америка).

" " **Fabianae imbricatae** e Herba. (Pichi—Pichi). Спиртомъ уд. в. 0,894. (Fabiana imbricata R. и P.—Solanaceae—Чили).

" " **Gelsemii** (Am.) e Rhizomate cum Radicibus. Спиртомъ уд. в. 0,820. (Отъ Gelsemium nitidum Mich. (G. sempervirens Act).—Loganiaceae—Сѣверная Америка).

" " **Gentianae** (Am.) e Radice. Спиртомъ уд. в. 0,928. I перколатъ 80 ccm.

" " **Geranii** (Am.) e Rhizomate. I перколатъ смѣсью 10 g. глицерина и 90 g. спирта уд. в. 0,928 до 70 ccm., II перколатъ спиртомъ уд. в. 0,928. (Отъ Geranium maculatum L.—Geraniaceae—Сѣверная Америка).

" " **Gossypii Radicis** (Am.) e Cortice Radicis. I перколатъ смѣсью 35 g. глицерина и 65 g. спирта уд. в. 0,820, II перколатъ спиртомъ уд. в. 0,820.

" " **Graminis** см. Extr. fl. Tritici.

" " **Grindeliae** (Am.) Folia et Summitates florentes. Спиртомъ уд. в. 0,876. (Отъ Grindelia robusta Nutt.—Compositae—Сѣверная Америка).

" " **Guaranae** (Am.) e Pasta. Спиртомъ уд. в. 0,876.

" " **Gymnemae** e Herba. Спиртомъ уд. в. 0,894. (Отъ Gymnema silvestris R. Br.—Asclepiadaceae—Индія и Восточная Африка).

" " **Hamamelidis** (Am.) e Foliis. Спиртомъ уд. в. 0.957. I перколатъ 85 ccm. (Отъ Hamamelis Virginica L.—Hamamelidaceae—Сѣверная Америка).

" " **Hyosciami** (Am.) e Foliis. Спиртомъ уд. в. 0,876. I перколатъ 90 ccm.

" " **Ipecacuanhae** (Am.) 100 g. Radicis Ipecacuanhae subtiliss. pulv. намачиваютъ 35 g. спирта уд. в. 0,820 и извлекаютъ въ перколаторѣ тѣмъ же спиртомъ. Съ вытяжки отгоняютъ спиртъ, пока не получится въ остаткѣ 50 ccm., послѣдній смѣшиваютъ 100 ccm. воды; выпариваютъ до 75 ccm., по охлажденіи фильтруютъ и фильтръ промываютъ водою, пока послѣдняя уже болѣе не приметъ горькаго вкуса. Наконецъ выпариваютъ фильтратъ до 50 ccm. и по охлажденіи разбавляютъ спиртомъ уд. в. 0,820 до 100 g.

" " **Iridis** (Am.) e Rhizomate. Спиртомъ уд. в. 0,876.

" " **Iridis versicoloris** e Radice. Спиртомъ уд. в. 0,894. (Отъ Iris Versicolor.—Irideae—Сѣверная Америка).

" " **Jaborandi** см. Extr. fl. Pilocarpi.

" " **Jacarandae** (Folia Carobae). Спиртомъ уд. в. 0,894. (Отъ Jacaranda procera Spr. (Bignonia Copaia Aubl.) Bignoniaceae—Бразилія).

" " **Kawa-Kawa** e Radice. I перколатъ смѣсью 25 g. глицерина и 75 g. спирта уд. в. 0,894 до 80 ccm., II перколатъ спиртомъ уд. в. 0,894. (Отъ Piper methysticum Forster.—Piperaceae—Полинезія).

xtractum fluidum **Krameriae** см. Extr. fl. Ratanhiae.

" " **Leptandrae** (Am.) e Rhizomate. I перколатъ смѣсью 15 g. глицерина и 85 g. спирта уд. в. 0,928 до 80 ccm., II перколатъ спиртомъ уд. в. 0,928. (Отъ Leptandra Virginica Nutt. [Veronica Virginica L.]—Scrophularinaceae—Сѣверная Америка).

" " **Lippiae Mexicanae** e Summitatibus. Спиртомъ уд. в. 0,876. (Отъ Lippia Mexicana Frew.—Verbenaceae—Мексико).

" " **Liquiritiae** (Am.). 100 g. Radicis Liquiritiae pulv. извлекаютъ въ перколаторѣ смѣсью 3 ч. 10%-ѣдкаго амміака и 97 ч. спирта уд. в. 0,928. Первые 75 ccm. перколата собираютъ отдѣльно, остальное выпариваютъ, по прибавленіи 3 g. ѣдкаго амміака, до консистенціи жидкаго экстракта, смѣшиваютъ съ I и все разбавляютъ спиртомъ уд. в. 0,928 до 100 g.

" " **Lobeliae** (Am.). e Herba. Спиртомъ уд. в. 0,928. I перколатъ 85 ccm.

" " **Lupulini** (Am.). Спиртомъ уд. в. 0,820. I перколатъ 70 ccm.

" " **Manaca** e Radice. Спиртомъ уд. в. 0,876 (Отъ Francisea uniflora Pohl [Brunfelsia uniflora Don]—Solanaceae—Бразилія).

" " **Mangiferae** e Cortice. Спиртомъ уд. в. 0,928. (Отъ Mangifera Indica L. [Mango]—Anacardiaceae—Остъ-Индія).

" " **Matico** (Am.). e Foliis. I перколатъ смѣсью 10 g. глицерина, 75 g. спирта уд. в. 0,820 и 25 g. воды до 85 ccm., II перколатъ спиртомъ уд. в. 0,876.

" " **Mezerei** (Am.) e Cortice. Спиртомъ уд. в. 0,820. I перколатъ 90 ccm.

" " **Myrti Chekan** e Foliis. Спиртомъ уд. в. 0,894. (Отъ Eugenia Chekan Molin [Myrtus Chekan Spreng.]—Myrtaceae—Чили).

" " **Naregamiae**. Спиртомъ уд. в. 0,876. (Отъ Naregamia alata W. et. A. [Goanese Ipecacuanha]—Meliaceae—Вестъ-Индія).

" " **Pareirae** (Am.) e Radice. I перколатъ смѣсью 20 g. глицерина и 80 g. спирта уд. в. 0,928 до 85 ccm., II перколатъ спиртомъ уд. в. 0,928. (Отъ Chondodendron tomentosum R. и P. [Cocculus Chondodendron D. C.]—Menispermaceae—Тропическая Америка).

" " **Pichi-Pichi**, см. Extr. fl. Fabianae imbricatae.

" " **Pilocarpi** (Am.). e Foliis Jaborandi. Спиртомъ уд. в. 0,928. I перколатъ 85 ccm.

" " **Piscidiae** e Cortice Radicis. Спиртомъ уд. в. 0,876. (Отъ Piscidia erythrina L.—Papilionaceae—Антильскіе острова.

" " **Podophylli** (Am.) e Radice. Спиртомъ уд. в. 0,876. I перколатъ 85 ccm.

" " **Pruni Virginianae** (Am.). 100 g. крупнаго порошка Corticis Pruni Virginianae смачиваютъ 50 g. смѣси изъ 1 ч. глицерина и 2 ч. воды и черезъ 2 сутокъ извлекаютъ спиртомъ уд. в. 0,928. Первые 80 ccm. оставляютъ въ сторонѣ, слѣдующіе 120 ccm. выпариваютъ отдѣльно до консистенціи жидкаго сиропа, отъ послѣдней вытяжки отгоняютъ спиртъ, затѣмъ смѣшиваютъ съ II перколатомъ, все вмѣстѣ выпариваютъ до консистенціи жидкаго экстракта, растворяютъ въ I перколатѣ (80 ccm.) и разбавляютъ спиртомъ уд. в. 0,928 до 100 g.

" " **Quassiae** (Am.) e Ligno. Спиртомъ уд. в. 0,928—I перколатъ 90 g.

" " **Quebracho** e Cortice. Спиртомъ уд. в. 0,957.

" " **Quillajae** e Cortice. Спиртомъ уд. в. 0,894.

" " **Ratanhiae** (Am.) e Radice. Въ стекляномъ перколаторѣ I перколатъ смѣсью 20 g. глицерина и 80 g. спирта уд. в. 0,920 до 70 ccm., II перколатъ спиртомъ уд. в. 0,928.

" " **Rhei** (Am.) e Radice. Спиртомъ уд. в. 0,876. I перколатъ 75 ccm.

" " **Rhois aromaticae** e Cortice. Спиртомъ уд. в. 0,876. (Отъ Rhus aromatica Ait.—Anacardiaceae—Сѣверная Америка.

Extractum fluidum Rhois glabrae (Am.) e Fructibus. I перколатъ смѣсью 10 g. глицерина и 90 g. спирта уд. в. 0,928 до 80 ccm., II перколатъ спиртомъ уд. в. 0,928.

" " **Rosae** (Am.). Flores Rosae Gallicae. I перколатъ смѣсью 10 g. глицерина и 20 g. спирта 0,928 до 75 ccm., II перколатъ спиртомъ уд. в. 0,928.

" " **Rubi** (Am.) e Cortice Radicis. I перколатъ смѣсью 20 g. глицерина, 45 g. спирта уд. в. 0,820 и 35 g. воды до 70 ccm., II перколатъ спиртомъ уд. в 0,903. (Rubus villosus Dit— Rosaceae — Сѣверная Америка).

" " **Rumicis** (Am.) e Radice. Спиртомъ уд. в. 0,928. (Rumex crispus L. и др. виды — Polygonaceae — Сѣверная Америка).

" " **Sabinae** (Am.) e Summitatibus. Спиртомъ уд. в. 0,820.

" " **Salicis nigrae** e Cortice. Спиртомъ уд. в. 0,894.

" " **Sanguinariae** (Am.) e Rhizomate. Спиртомъ уд. в. 0,820. I перколатъ 85 ccm.

" " **Sarsaparillae** (Am.) e Radice. I перколатъ смѣсью 10 g. глицерина, 30 g. спирта уд. в. 0,820 и 60 g. воды до 80 ccm., II перколатъ спиртомъ уд. в. 0,957.

" " **Sarsaparillae compositum** (Am.). 75 g. Radicis Sassaparillae gr. m. pulv., 12 g. Radicis Liquiritiae gr. m. pulv., 10 g. Corticis Radicis Sassafras gr. m. pulv. и 3 g. Corticis Mezerei gr. m. p. (всего 100 g.) смѣшиваютъ и извлекаютъ сперва смѣсью изъ 10 g. глицерина, 30 g. спирта уд. в. 0,820 и 60 g. воды до 80 ccm., затѣмъ спиртомъ уд. в. 0,957.

" " **Saxifragae** e Herba. Спиртомъ уд в. 0,894. (Saxifraga granulata L. — Saxifragaceae — Сѣверная Америка).

" " **Scillae** (Am.) e Bulbo. Спиртомъ уд. в. 0,820. I перколатъ 75 ccm.

" " **Scutellariae** (Am.) e Herba. Спиртомъ уд. в. 0,957 I перколатъ 80 ccm. [Scutellaria lateriflora L.—Labiatae— Сѣверная Америка).

" " **Senegae** (Am.) e Radice. Спиртомъ уд. в. 0,894. I перколатъ 85 ccm. II перколатъ выпариваютъ до консистенціи жидкаго экстракта, смѣшиваютъ съ I, прибавляютъ 2 g. Ammonium liquidum уд. в. 0,959 и спирта уд. в. 0,894 до 100 g.

" " **Sennae** (Am.) e Foliis. Спиртомъ уд. в. 0,942. I перколатъ 80 ccm.

" " **Serpentariae** (Am.) e Radice. Спиртомъ уд. в. 0,876.

" " **Siegesbeckiae** e Herba. Спиртомъ уд. в. 0,894. (Siegesbeckia orientalis L. — Compositae — Остъ-Индія, Китай, Южная Америка).

" " **Spigeliae** (Am.) e Rhizomate. Спиртомъ уд. в. 0,928. (Spigelia Marylandica L. — Loganiaceae — Сѣверная Америка).

" " **Stigmatis Maïdis**. Спиртомъ уд. в. 0,974. (Сушеныя рыльца кукурузы — Zea Mais L. — Gramineae).

" " **Stillingiae** (Am.) e Radice. Спиртомъ уд. в. 0,928. (Stillingia silvatica L.—Euphorbiaceae—Сѣверная Америка).

" " **Stramonii** (Am.) e Semine. Спиртомъ уд. в 0,876. I перколатъ 90 ccm.

" " **Strychni** (Am.) e Semine. 100 g. Seminum Strychni pulv, дигерируютъ въ тепломъ мѣстѣ со спиртомъ уд. в. 0,[illegible] въ продолженіе 48 часовъ, затѣмъ помѣщаютъ въ перколаторъ, извлекаютъ спиртомъ уд. в. 0,846, пока стекающая жидкость еще имѣетъ горькій вкусъ. I перколатъ 90 ccm.

" " **Syzygii Jambolani** e Semine. Спиртомъ уд. в. 0,894, (Syzygium Jambolanum DC. (Eugenia Jambolana Lam) Myrtaceae — Остъ-Индія).

" " **Taraxaci** (Am.) e Radice. Спиртомъ уд. в. 0,946. I перколатъ 85 ccm.

" " **Tritici** (Am.). 100 g. Rhizomatis Graminis minutim concis. извлекаютъ въ перколаторѣ кипящею водою. Бытяжку выпариваютъ до 80 ccm., смѣшиваютъ съ 20 ccm. спирта уд. в. 0,820 и оставляютъ на 48 часовъ для отстаиванія. Затѣмъ фильтруютъ и разбавляютъ спиртомъ уд. в. 0,974 до 100 ccm.

xtractum fluidum Uvae Ursi e Foliis. I перколатъ смѣсью 10 g. глицерина и 90 g. спирта уд. в. 0,928, до 70 ccm., II перколатъ спиртомъ уд. в. 0,928.

" " **Ustilaginis Maïdis.** Спиртомъ уд. в. 0,928. (Ржавчина на кукурузѣ, вызванная грибкомъ Ustilago Zea Mays DC. — Basidiomycetes).

" " **Valerianae** (Am.) e Radice. Спиртомъ уд. в. 0,894.

" " **Veratri viridis** (Am.) e Rhizomate. Спиртомъ уд. в. 0,820.

" " **Viburni** (Am.) e Cortice. Спиртомъ уд. в. 0,894. (Viburnum prunifolium L. — Caprifoliaceae — Сѣверная Америка).

" " **Vitis Idaeae** e Foliis. Спиртомъ уд. в. 0,894. (Vaccinium Vitis Idaea L. — Ericaceae.).

" " **Yerba-Santa.** см. Extr. fl. Eriodyctii.

" " **Zanthoxyli** (Am.) e Cortice. Спиртомъ уд. в. 0,820. (Zanthoxylum fraxineum Willd. (Z. Americanum Mill.) и Z. Carolinianum Gärt. — Rutaceae Zanthoxyleae — Сѣверная Америка).

" " **Zingiberis** (Am.) e Rhizomate. Спиртомъ уд. в. 0,820. I перколатъ 90 ccm.

Abstracta, Абстракты. Абстрактами называются сухіе экстракты съ молочнымъ сахаромъ. Изъ 200 ч. растительнаго вещества получаются 100 ч. сухаго абстракта, такъ что каждая часть послѣдняго соотвѣтствуетъ двумъ частямъ растительнаго вещества.

Для полученія абстракта берутъ 200 ч. порошка растительнаго врачебнаго средства, смачиваютъ его въ перколаторѣ спиртомъ, оставляютъ въ продолженіе 48 часовъ и потомъ извлекаютъ составныя части тѣмъ же спиртомъ. Первыя 170 ч. болѣе крѣпкой настойки отставляютъ въ сторону, а содержимое въ перколаторѣ продолжаютъ извлекать спиртомъ, до совершеннаго истощенія порошка. Затѣмъ слабую вторую вытяжку выпариваютъ до 30 ч. и смѣшиваютъ ихъ съ 170 ч. болѣе крѣпкой настойки. Къ этой смѣси прибавляютъ 50 ч. порошка молочнаго сахара, жидкость выпариваютъ, при 50°, до суха и, наконецъ, примѣшиваютъ еще столько молочнаго сахара, чтобы получилось всего ровно 100 ч. мелкаго порошка, содержащаго составныя части 200 ч. растительнаго врачебнаго средства.

Въ американской фармакопеѣ находятся слѣдующіе 11 абстрактовъ:

Abstractum Aconiti: 200 g. Tubera Aconiti subt. pulv. смачиваютъ сперва 80 g. спирта уд. в. 0,820, въ которомъ растворены 2 g. Acidum tartaricum и извлекаютъ затѣмъ спиртомъ уд. в. 0,820, какъ выше указано. Получается 100 g. абстракта.

" **Belladonnae** e Radice, такимъ же образомъ, но безъ Acidum tartaricum.

" **Conii** изъ незрѣлыхъ плодовъ: 200 g. смачиваютъ смѣсью 6 g. Acid. hydrochlor. dilut. съ 80 g. спирта уд. в. 0,820 и извлекаютъ затѣмъ спиртомъ уд. в. 0,820.

" **Digitalis** e Foliis. Спиртомъ уд. в. 0,820.

" **Hyosciami** e Foliis. Спиртомъ уд. в. 0,820.

" **Ignatiae** e Semine. Извлекается смѣсью 4 ч. спирта уд. в. 0,820 и 1 ч. воды (= уд. в. 0,865). Порошкообразный абстрактъ легко расплывается, вслѣдствіе содержанія въ немъ жирнаго масла.

Abstractum Jalappae e Tubere. Спиртомъ уд. в. 0,820.
„ **Nucis vomicae**, извлекается спиртомъ уд. в. 0,846. Легко расплывается вслѣдствіе содержанія жирнаго масла.
„ **Podophylli** e Rhizomate. Спиртомъ уд. в. 0,820.
„ **Senegae** e Radice. Спиртомъ уд. в. 0,820.
„ **Valerianae** e Radice. Спиртомъ уд. в. 0,820,

---

189. Extractum Absinthii.

Полынный экстрактъ. Wermutextrakt. Extrait d'absinthe. Extract of wormwood.

Rp. Herbae Absinthii minutim concisae partes duas 2
Spiritus Vini rectificatissimi 90% partes duas.. 2
Aquae destillatae partes octo 8
Spiritus Vini rectificatissimi 90% partem unam. 1
Aquae destillatae partes quatuor..... 4

Мелко изрѣзанная полынь настаивается на смѣси 2 ч. 90%-спирта и 8 ч. воды въ продолженіе 24 часовъ, при 15—20°, при частомъ взбалтываніи. Потомъ масса выжимается, выжимки снова настаиваются на смѣси 1 ч. 90%-спирта и 4 ч. воды въ продолженіе 24 часовъ и повторяется прежняя операція. Объ жидкости сливаются вмѣстѣ, отстаиваются, процѣживаются, часть спирта перегоняется и остатокъ выпаривается въ водяной банѣ до консистенціи густаго экстракта (2 степени). Получается около 20% экстракта.

Онъ имѣетъ бурый цвѣтъ и растворяется въ водѣ, образуя мутный растворъ.

Приготовленіе. Предписанное фармакопеею количество спирта является какъ разъ достаточнымъ для извлеченія эѳирнаго масла и горькаго вещества и для того, чтобы препятствовать растворенію слизи и пектина изъ полынной травы и чтобы не пересытить экстрактъ смолистыми веществами, которыя оставались бы затѣмъ нерастворенными при распущеніи экстракта въ водныхъ жидкостяхъ. Вторая вытяжка получается съ 1 ч. спирта и 4 ч. воды. Жидкости смѣшиваются, оставляются на 2 дня для отстаиванія, фильтруются, спиртъ отгоняется и растворъ экстракта выпаривается при постоянномъ помѣшиваніи. Когда получилась консистенція жидкаго экстракта, или остались только 2 ч. экстракта, по отношенію къ сырому матеріалу, то прибавляютъ 1 ч. полученнаго раньше перегонкою спирта, выпариваютъ дальше до 1 ч., прибавляютъ еще ½ ч. спирта и доводятъ процессъ выпариванія до конца.

Свойства. Полученный препаратъ долженъ имѣть бурый цвѣтъ. Въ немъ не должны быть замѣтны смолистыя выдѣленія. Съ водою

даетъ мутный растворъ. При употребленіи хорошей, сухой травы, безъ толстыхъ стеблей, получается до 30% экстракта; по фармакопеѣ 20%.

Изъ болѣе существенныхъ составныхъ частей полынный экстрактъ содержитъ абсинтіинъ (Absinthiinum, Absintheïnum) $C_{20}H_{28}O_4 + {}^1/_2H_2O$, затѣмъ эѳирное масло (Oleum Absinthii). Экстрактъ содержитъ круглымъ числомъ 20% воды и даетъ около 18% золы, богатой каліемъ.

*190. Extractum Aconiti.

Экстрактъ аконита. Aconitblätterextrakt. Extrait d'aconit. Extract of aconite.

Rp. Herbae Aconiti minutim concisae partem unam. 1
Aquae destillatae calidae partes sex..... 6
Aquae destillatae calidae partes tres..... 3
Spiritus Vini rectificatissimi 90% circiter partem unam..... 1

Мелко изрѣзанная трава аконита настаивается на 6 ч. теплой воды въ 30—40° въ продолженіе 24 часовъ; потомъ жидкость процѣживается сквозь холстъ, и въ нее же выжимается остатокъ. Выжимки опять настаиваются на 3 ч. теплой воды и повторяется прежняя операція. Обѣ жидкости сливаются вмѣстѣ и выпариваются до консистенціи жидкаго экстракта, который, по охлажденіи, вливается въ стклянку, взвѣшивается и, по прибавленіи къ нему двойнаго, по вѣсу, количества 90%-спирта, оставляется на 24 часа и часто взбалтывается. Послѣ этого спиртная жидкость сливается съ осадка, фильтруется, часть спирта перегоняется и остатокъ выпаривается до консистенціи густаго экстракта (2 степени). Получается около 14% экстракта аконита.

Онъ имѣетъ бурый цвѣтъ и даетъ съ водою мутный растворъ.

Приготовленіе. Приведенный здѣсь способъ приготовленія экстракта аконита служитъ также образцомъ для полученія другихъ наркотическихъ экстрактовъ. Мелко изрѣзанная трава аконита извлекается два раза выше указанными количествами теплой воды (до 50° С.). Процѣженныя и смѣшанныя жидкости выпариваются въ водяной банѣ до консистенціи жидкаго экстракта или приблизительно до ${}^1/_2$ вѣса взятой для обработки травы и, по охлажденіи, вливаются въ тарированную стклянку. Послѣ опредѣленія вѣса экстракта, къ нему прибавляютъ двойное количество 90%-спирта, оставляютъ на 24 часа и въ первое время часто взбалтываютъ. Послѣ достаточнаго отстаиванія образуется кашицеобразный осадокъ, состоящій изъ бѣлковыхъ веществъ, крахмала и растительныхъ солей (щавелевокислаго кальція). Прозрачный спиртный растворъ экстракта сливается съ осадка, послѣдній помѣщается на колаторку, послѣ стеченія всей жидкости выжимается и затѣмъ уничтожается. Смѣшанныя жидкости оставляются еще на 12 часовъ для отстаиванія, затѣмъ фильтруются, спиртъ отгоняется въ водяной банѣ или при помощи выпарительнаго аппарата Hager'a и остатокъ выпаривается до консистенціи густаго экстракта (2 степени). По фармакопеѣ получается около 14% экстракта.

Сохраненіе. Съ предосторожностью (списокъ Б.). Кромѣ описаннаго препарата держится въ запасѣ растворъ (стр. 706) и сухой экстрактъ (№ 191).

Испытаніе. Къ указаннымъ въ фармакопеѣ свойствамъ, что „экстрактъ аконита имѣетъ бурый цвѣтъ и даетъ съ водою мутный растворъ“, прибавляемъ еще слѣдующее, относительно опредѣленія въ немъ содержанія алкалоида.

a) По E. Dieterich'y: 0,2 g. ѣдкой извести (e marmore) растираютъ съ 3 g. воды, въ смѣси растворяютъ 2 g. экстракта и смѣшиваютъ тщательно съ 10 g. растертой въ порошокъ ѣдкой извести. Смѣсь извлекаютъ въ экстракціонномъ аппаратѣ Soxhlet'a, (рис. 158). Смѣсь алкалоида съ известью всыпается въ цилиндрическую трубочку изъ пропускной бумаги, которая приготовляется слѣдующимъ образомъ: на цилиндрическую деревянную палочку, которая въ поперечникѣ приблизительно на 4 mm. уже размѣра экстракціоннаго цилиндра наматываютъ 2 слоя пропускной бумаги, оставляютъ послѣднюю приблизительно на 15 mm. надъ однимъ концомъ палочки, загибаютъ эту, выдающуюся надъ концомъ палочки часть трубочки такъ, какъ закрываютъ пакеты и выравниваютъ дно полученной такимъ образомъ трубочки нѣсколькими крѣпкими ударами о столъ. Черезъ такую бумажную трубочку эѳиръ фильтруется такъ же быстро и прозрачно, какъ черезъ обыкновенный фильтръ. Извлекаемую массу въ трубочкѣ покрываютъ гигроскопическою ватою. Чтобы трубочкою не закрылось находящееся на днѣ цилиндра (A) отверстіе, ее ставятъ на кусочекъ проволочной сѣти такъ, чтобы верхній край трубочки находился не менѣе чѣмъ на 3 mm. ниже наивысшаго мѣста (h) сифонообразной трубочки (D), такъ какъ иначе въ верхней части трубочки могутъ оставаться алкалоиды не тронутыми эѳиромъ. Составленный такимъ образомъ аппаратъ соединяютъ съ колбочкою (B), содержащею около 25 ccm. чистаго эѳира и наливаютъ въ экстракціонный цилиндръ (A) еще столько эѳира, пока послѣдній не достанетъ верхней части сифона. Затѣмъ ставятъ колбочку въ воду 60—70° C. или не очень горячую водяную баню, но прежде соединяютъ аппаратъ съ обратно поставленнымъ холодильникомъ имѣющимъ не очень узкую охлаждательную трубку. Когда изъ колбочки перетекло въ цилиндръ (A) столько эѳира, что имъ достигается высшее мѣсто (h) въ сифонообразной трубочкѣ, то онъ вытекаетъ обратно въ колбочку, унося собою алкалоиды, чтобы изъ колбочки вновь возвратиться въ A, для извлеченія новыхъ количествъ алкалоида. Эта операція продолжается около $^3/_4$ часа, причемъ экстрактъ будетъ извлекаться кипящимъ эѳиромъ около 12 разъ. Эѳирный растворъ освобождается отъ эѳира выпариваніемъ, послѣ прибавленія 1 ccm. воды, и остатокъ, составляющій 1,5 ccm., растворяютъ въ 0,5 ccm. спирта, разбавляютъ 10 ccm. воды и титруютъ, послѣ прибавленія 1—2 капель раствора розоловой кислоты (1:100 Spir. 70%), $^1/_{100}$—нормальною сѣрною кислотою. 1 ccm. $^1/_{100}$-нормальной сѣрной кислоты соотвѣтствуетъ 0,00533 g. аконитина.

Рис. 158. Экстракціонный аппаратъ Soxhlet'a.

b) По H. Beckurts'y. Въ раздѣлительной воронкѣ растворяютъ 2,5 g. экстракта въ смѣси 3 ccm. спирта, 6 ccm. раствора ѣдкаго амміака и 20 ccm. хлороформа, взбалтываютъ крѣпко и продолжительно и выпускаютъ черезъ $^1/_2$ часа нижній, хлороформовый слой. Оставшаяся въ воронкѣ жидкость взбалтывается еще 2 раза, каждый разъ съ 10 ccm. хлороформа. Отъ смѣшанныхъ хлороформовыхъ вытяжекъ отгоняется хлороформъ, къ остатку прибавляются 5 ccm. $^1/_{10}$—нормальной

соляной кислоты, смѣсь нагрѣвается нѣсколько минутъ въ водяной банѣ, фильтруется сквозь маленькій фильтръ и фильтръ промывается водою. Къ фильтрату прибавляютъ нѣсколько капель спиртной настойки кампешеваго дерева (1 : 20) и титруютъ избытокъ кислоты $^1/_{100}$—нормальнымъ растворомъ ѣдкаго кали. Вычитая израсходованные здѣсь кубическіе сантиметры $^1/_{100}$—нормальнаго раствора ѣдкаго кали изъ 50, получается число кубическихъ сантиметровъ $^1/_{100}$—нормальной соляной кислоты, израсходованной для насыщенія алкалоида, находящагося въ 2,5 g. экстракта. 1 ccm. $^1/_{100}$—нормальной соляной кислоты соотвѣтствуетъ 0,00533 g. аконитина.

До сихъ поръ опредѣлены, между прочимъ, слѣдующія количества аконитина въ экстрактѣ аконита: по способу Dieterich'a съ известью 1,305, 1,252, 1,279, 1,252, 1,279%; по способу Bechurts'a 4,85, 4,7705, 4,71705%. Такая, столь значительная разница въ цифрахъ служитъ, можетъ быть, подтвержденіемъ тому, что было уже нѣкоторыми замѣчено о способѣ опредѣленія алкалоидовъ съ известью, будто послѣдняя разлагаетъ алкалоиды; да вообще, опредѣленіе алкалоидовъ въ экстрактѣ аконита можетъ давать лишь сомнительные результаты, такъ какъ извѣстно, что аконитинъ очень легко разлагается и образуетъ другіе алкалоидо-подобные продукты, имѣющіе въ дѣйствіи мало общаго съ аконитиномъ. Послѣднему А. Юргенсъ даетъ формулу $C_{33}N_{17}NO_{12}$.

Примѣненіе. Экстрактъ аконита употребляется въ тѣхъ же случаяхъ, какъ и трава (№ 322). Онъ назначается внутрь въ пилюляхъ и капляхъ (въ Vin. Colchici, Vin. stibiat., Aq. Amygdal. amar.), наружно въ пластыряхъ и втираніяхъ. Фармакопея опредѣляетъ:

Высшій однократный пріемъ въ 1 гранъ = 0,06 g.
Высшій суточный пріемъ въ 4 грана = 0,25 g.

---

*191. Extractum Aconiti cum Saccharo Lactis.

Экстрактъ аконита съ молочнымъ сахаромъ.

Rp. Extracti Aconiti partes decem..... 10
Sacchari Lactis pulverati circiter partes duodecim 12

10 ч. экстракта аконита смѣшиваются, въ фарфоровой чашкѣ, съ 10 ч. порошка молочнаго сахара и затѣмъ смѣсь высушивается при 30—40° до тѣхъ поръ, пока вѣсъ ея болѣе не будетъ уменьшаться. Послѣ того къ теплой массѣ прибавляется еще столько порошка молочнаго сахара (около 2 ч.), сколько необходимо для полученія двадцати частей экстракта, который растирается въ порошокъ.

Экстрактъ аконита съ молочнымъ сахаромъ отпускается въ двойномъ количествѣ, сравнительно съ обыкновеннымъ экстрактомъ аконита.

Сохраняется съ предосторожностью (списокъ Б.).

Высшій однократный пріемъ : 2 грана = 0,12 g.
Высшій суточный пріемъ : 8 гранъ = 0,50 g.

Примѣчаніе. Всѣ экстракты съ молочнымъ сахаромъ, какъ-то: Extracta Aconiti, Belladonnae, Conii, Digitalis, Hyosciami et Strychni cum Saccharo Lactis, приготовляются въ небольшомъ количествѣ.

Для опредѣленія количества алкалоидовъ въ сухомъ наркотическомъ экстрактѣ, приготовленномъ съ лакричнымъ порошкомъ, H. Beckurts совѣтуетъ поступить слѣдующимъ образомъ: 5 g. экстракта извлекаютъ 100 ccm. 70%—спирта, отфильтровываютъ 80 ccm., прибавляютъ баритовую воду въ избыткѣ и разбавляютъ до 150 ccm. Послѣ осажденія фильтруютъ, удаляютъ изъ фильтрата излишекъ баритовой воды углекислотою и опредѣляютъ алкалоиды въ 75 ccm. жидкости, соотвѣтствующихъ 2 g. экстракта, посредствомъ $^1/_{100}$ — нормальной соляной кислоты, которой 1 ccm. соотвѣтствуетъ 0,00533 g. аконитина. Описаніе способа опредѣленія см. у Extr. Aconiti (№ 190).

---

192. Extractum Aloës.

Экстрактъ сабура. Aloëextrakt. Extrait d'aloès. Extract of aloës.

Rp. Aloës pulveratae partem unam..... 1
Aquae destillatae partes quinque..... 5

Порошокъ сабура настаивается на холодной водѣ въ продолженіе двухъ сутокъ, при обыкновенной температурѣ и частомъ помѣшиваніи. Затѣмъ прозрачная жидкость сливается съ смолистаго осадка, процѣживается и выпаривается, въ водяной банѣ, до консистенціи пилюльной массы, которая высушивается при 30—40° и превращается въ крупный порошокъ (3 степени). Получается около 40% экстракта.

Экстрактъ сабура желтовато-бураго цвѣта, растворяется въ водѣ, образуя мутный растворъ. Отъ влаги легко превращается въ комокъ.

При **приготовленіи** экстракта сабура является главною задачею полученіе препарата, свободнаго отъ растворимой въ спиртѣ смолы, составляющей около половины сабура, такъ какъ смола лишена дѣйствія какъ слабительное, притомъ же она отличается непріятными побочными дѣйствіями.

Если порошкованный сабуръ мацерируютъ, напр., только съ двойнымъ количествомъ воды, то въ концетрированномъ растворѣ растворяется и немного смолы. Слѣдовательно, чѣмъ больше берутъ воды, тѣмъ меньше растворится смолы. Въ виду этого слѣдуетъ строго придерживаться указанныхъ въ фармакопеѣ пропорцій относительно воды и сабура. При помѣщеніи 1 ч. порошкованнаго сабура въ 5 ч. воды и частомъ помѣшиваніи получается растворъ экстракта и смола остается въ видѣ густаго сиропа, стекающаго со шпателя. Послѣ отстаиванія въ продолженіе 24 часовъ растворъ сливается со смолистаго остатка и процѣживается сквозь холстъ, наконецъ профильтровывается. Прозрачный растворъ выпаривается въ фарфоровой или глиняной чашкѣ въ водяной банѣ, при постоянномъ помѣшиваніи, пока вынутая проба послѣ остыванія не дастъ хрупкую массу; послѣдняя затѣмъ обрабатывается дальше, какъ описано въ статьѣ о сухихъ экстрактахъ, стр. 705. Получается отъ 40—50%.

Свойства. Экстрактъ сабура содержитъ еще немного смолы, почему онъ съ водою даетъ мутный растворъ. Онъ имѣетъ желтовато-бурый цвѣтъ; если при выпариваніи не смѣшиваютъ какъ слѣдуетъ, то онъ легко получается болѣе темнымъ.

Главную составную часть экстракта сабура представляетъ горькое вещество — алоинъ. (См. стр. 273). Экстрактъ сабура содержитъ около 5% влаги и даетъ около 1,2% золы, по Dieterich'y 4,55% влаги и 1,6% золы.

Сохраненіе. Такъ какъ экстрактъ сабура легко сплывается въ одну общую массу, то совѣтуется, сохранять его въ видѣ небольшихъ кусочковъ. Если экстрактъ былъ совершенно сухъ, то онъ въ такомъ видѣ отлично сохраняется.

*193. Extractum amarum.

Горькій экстрактъ.

Rp. Extracti Absynthii,
Extracti Gentianae,
Extracti Menyanthae, singulorum partes aequales.

Эти экстракты тщательно смѣшиваются между собою.

Горькій экстрактъ имѣетъ консистенцію 2 степени, темно-бурый цвѣтъ и растворяется въ водѣ, образуя мутный растворъ.

Употребляется лишь какъ constituens для пилюльныхъ массъ.

*194. Extractum Belladonnae.

Экстрактъ белладонны. Belladonnaextrakt. Extrait de belladone. Extract of belladonna. Extract of dwale.

Rp. Foliorum Belladonnae minutim concisorum partem unam..... 1
Aquae destillatae calidae partes sex..... 6
Aquae destillatae calidae partes tres..... 3
Spiritus Vini rectificatissimi 90% circiter partem unam..... 1

Экстрактъ белладонны приготовляется такимъ же образомъ, какъ и Extractum Aconiti, № 190.

Получается около 15% густаго экстракта (2 степени) белладонны.

Экстрактъ белладонны имѣетъ бурый цвѣтъ, растворяется въ водѣ, образуя мутный растворъ.

Приготовленіе экстракта белладонны производится описаннымъ при Extractum Aconiti (№ 190) способомъ. При манипуляціяхъ съ жидкостями надо остерегаться, чтобы капля жидкости не попала въ глазъ, такъ какъ она вызываетъ сильное расширеніе зрачка.

Существенныя составныя части экстракта белладонны представляютъ атропинъ, гіосціаминъ и гіосцинъ. E. Dieterich (Helfenb. Ann. 1890. 29) получилъ слѣдующія цифры: влаги 22,75%, золы 10,60% (въ ней 50% K_2CO_3) и 0,86% алкалоидовъ. Другой разъ Dieterich нашелъ 1,142—1.184% алкалоидовъ.

Опредѣленіе количества алкалоидовъ производится по способамъ, описаннымъ при Extr. Aconiti (№ 190). 1 ccm. $^1/_{100}$-нормальной соляной или сѣрной кислоты соотвѣтствуетъ 0,00289 g. атропина (съ гіосціаминомъ и гіосциномъ.)

Сохраненіе. Экстрактъ белладонны сохраняется съ предосторожностью (списокъ Б.). Кромѣ того держится въ запасѣ растворъ экстракта (см. стр. 706) и сухой препаратъ съ молочнымъ сахаромъ (№ 195).

Примѣненіе. Экстрактъ белладонны представляетъ собою наиболѣе употребительный изъ (галеновыхъ) препаратовъ белладонны и отличается дѣйствіемъ атропина (№ 95). Онъ употребляется наружно въ глазныхъ примочкахъ, мазяхъ, пластыряхъ, внутрь въ каплях и микстурахъ, затѣмъ въ клистирахъ и суппозиторіяхъ. По фармакопеѣ является:

Высшимъ однократнымъ пріемомъ: 1 гранъ = 0,06 g.
Высшимъ суточнымъ пріемомъ: 4 грана = 0,25 г.

---

*195. Extract. Belladonnae cum Saccharo Lactis.

Экстрактъ белладонны съ молочнымъ сахаромъ.

Rp. Extracti Belladonnae partes decem..... 10
Sacchari Lactis pulverati circiter partes duodecim 12

Экстрактъ белладонны съ молочнымъ сахаромъ приготовляется такимъ же образомъ, какъ и Extractum Aconiti cum Saccharo Lactis № 191.

Отпускается въ двойномъ количествѣ, сравнительно съ обыкновеннымъ экстрактомъ белладонны.

Сохраняется съ предосторожностью (списокъ Б.).

Высшій однократный пріемъ : 2 грана = 0,12 g.
Высшій суточный пріемъ : 8 гранъ = 0,50 g.

См. также замѣчанія къ статьѣ № 191.

---

196. Extractum Calami.

Экстрактъ аира или ира. Kalmusextrakt. Extrait d'acore. Extract of sweet-flag. Extract of acorus or of calamus.

Rp. Rhizomatis Calami grosso modo pulverati partem unam 1
Spiritus Vini diluti 38% partes quinque..... 5
Spiritus Vini diluti 38% partes tres 3

Порошокъ корневища ира настаивается на 5 ч. 38%-спирта въ продолженіе 3 сутокъ, при обыкновенной температурѣ и частомъ взбалтываніи жидкости. Затѣмъ настой сливается, остатокъ выжимается, выжимки снова настаиваются на 3 ч. 38%-спирта и повторяется прежняя операція. Оба настоя смѣшиваются, процѣживаются, спиртъ перегоняется и остатокъ выпаривается до консистенціи густаго экстракта (2 степени). Получается около 17% экстракта аира.

Онъ имѣетъ бурый цвѣтъ и даетъ мутный водный растворъ.

Приготовленіе. Мелко изрѣзанное или очень крупно истолченное корневище, не очищенное отъ коры, извлекается два раза предписаннымъ количествомъ спирта; послѣ отжиманія жидкости смѣшиваются, отстаиваются и фильтруются. Отъ фильтрата отгоняется спиртъ и оставшійся растворъ экстракта выпаривается указаннымъ при Extr. Absinthii способомъ до консистенціи густаго экстракта. Къ концу выпариванія тщательно помѣшиваютъ, прибавляя почаще понемногу спирта, чтобы получить однообразный экстрактъ, не содержащій зернистыхъ выдѣленій. Получается около 17%, даже до 20% экстракта.

*197. Extractum Cannabis Indicae.

Экстрактъ индійской конопли. Indisch-Hanfextrakt. Extrait de chanvre de l'Inde. Extract of Indian hemp.

Rp. Herbae Cannabis Indicae minutim concisae partem unam..... 1
Spiritus Vini rectificatissimi 90% partes sex... 6
Spiritus Vini rectificatissimi 90% partes quatuor 4

Мелко-изрѣзанная индійская конопля настаивается на 6 ч. 90%-спирта въ продолженіе 6 сутокъ, потомъ трава выжимается, выжимки снова настаиваются на 4 ч. спирта и повторяется

прежняя операція. Оба настоя смѣшиваются, процѣживаются, спиртъ перегоняется и остатокъ выпаривается до консистенціи густаго экстракта (2 степени). Получается около 12% экстракта индійской конопли.

Онъ имѣетъ зеленовато-черный цвѣтъ и не растворяется въ водѣ.

Сохраняется съ предосторожностью (списокъ Б.).

Высшій однократный пріемъ : $1^1/_2$ грана = 0,09 g.
Высшій суточный пріемъ : 5 гранъ = 0,31 g.

Дѣйствующее начало индійской конопли представляетъ очень горькое, смолообразное, нейтральное вещество, названное Smith'омъ каннабиномъ, кромѣ того въ экстрактѣ находятся слѣды эѳирнаго масла. Экстрактъ индійской конопли, слѣдовательно, представляетъ смолистое вещество и, поэтому, не растворяется въ водѣ, а даетъ зеленаго цвѣта растворы со спиртомъ, эѳиромъ или хлороформомъ. Вкусъ пряный, острый и горькій.

Онъ находитъ примѣненіе въ пилюляхъ и спиртномъ растворѣ, какъ sedativum и hypnoticum или въ такихъ случаяхъ, гдѣ желательно получить дѣйствіе опія, но болѣе слабое.

---

198. Extractum Cardui benedicti.

Экстрактъ волчеца кудряваго. Cardobenedictenextrakt. Extrait de chardon bénit. Extract of blessed thistle.

℞. Herbae Cardui benedicti minutim concisae
partem unam..... 1
Aquae destillatae ebullientis partes sex..... 6
Aquae destillatae ebullientis partes quatuor 4

Мелко изрѣзанная трава волчеца кудряваго настаивается на 6 ч. кипящей перегнанной воды въ продолженіе 8 часовъ, потомъ масса выжимается, выжимки снова настаиваются на 4 ч. кипящей воды и повторяется прежняя операція. Обѣ жидкости сливаются вмѣстѣ, отстаиваются, выпариваются до половины прежняго объема, опять отстаиваются, процѣживаются и выпариваются до консистенціи густаго экстракта (2 степени).

Получается около 23% экстракта волчеца кудряваго.

Онъ буръ, растворяется въ водѣ, образуя мутноватый растворъ.

Трава волчеца кудряваго содержитъ обильное количество сѣрнокислыхъ, азотнокислыхъ, уксуснокислыхъ и яблочнокислыхъ солей

калія и магнія, которыя всѣ переходятъ въ водную вытяжку. При отстаиваніи сгущенной до половины прежняго объема жидкости большая часть ихъ осаждается и отфильтровывается, но всетаки остается еще столько, чтобы выдѣляться при сохраненіи экстракта въ кристаллическомъ видѣ и придавать послѣднему зернистую консистенцію. Въ виду этого Hager предлагаетъ выпаривать жидкость до вѣса взятой для обработки травы и отстаивать въ прохладномъ мѣстѣ въ продолженіе 3—4 дней, затѣмъ фильтровать и т. д.

Экстрактъ волчеца кудряваго содержитъ горькое вещество травы, затѣмъ большія количества сѣрно-, уксусно-, азотнокаліевыхъ солей, сѣрнокальціевой соли, уксуснокислыхъ и яблочнокислыхъ солей кальція и магнія.

Онъ содержитъ 22—25% влаги и оставляетъ около 20% золы съ различными количествами (9—30%) въ послѣдней углекаліевой соли.

*199. Extractum Cascarillae.

Экстрактъ каскариллы. Cascarillextrakt. Extrait de cascarille. Extract of cascarilla.

Rp. Corticis Cascarillae grosso modo pulverati partem unam..... 1
Spiritus Vini diluti 38% partes quatuor..... 4
Spiritus Vini diluti 38% partes tres 3

Экстрактъ каскариллы приготовляется такимъ же образомъ, какъ и Extractum Calami, № 196. Получается около 12% густаго экстракта (2 степени).

Онъ буръ и даетъ мутный водный растворъ.

Для полнаго извлеченія растворимыхъ веществъ кору употребляютъ въ видѣ крупнаго порошка. Къ концу выпариванія экстрактъ становится зернистымъ, вслѣдствіе выдѣленія смолистыхъ частицъ; въ виду этого къ нему прибавляютъ нѣсколько разъ понемногу спирта, при чемъ масса дѣлается болѣе однообразною. Выпариваніе производится обязательно въ фарфоровой чашкѣ, такъ какъ кора каскариллы содержитъ вещества, имѣющія кислую реакцію (кислую смолу и немного дубильнаго вещества).

Существенною составною частью экстракта является горькое вещество коры и немного эѳирнаго масла. См. Cortex Cascarillae № 151. Въ немъ находится, по Dieterich'y, влаги 26,03%, золы 18,20% (съ 41,70 ч. K_2CO_3 въ 100 ч. золы).

200. Extractum Chinae aquosum.

Extractum Chinae frigide paratum. Водный хинный экстрактъ. Wässeriges Chinaextrakt. Kaltbereitetes Chinaextrakt. Extrait liquide de quinquina. Liquid extract of cinchona.

Rp. Corticis Cinchonae grosso modo pulverati partem unam..... 1
Aquae destillatae partes decem..... 10
Aquae destillatae partes decem..... 10

Крупный порошокъ хины настаивается на 10 ч. холодной перегнанной воды въ продолженіе 48 часовъ; затѣмъ жидкость сливается и въ нее же выжимается остатокъ. Выжимки снова настаиваются на 10 ч. холодной воды и повторяется прежняя операція. Оба настоя сливаются вмѣстѣ, отстаиваются, сливаются, процѣживаются и выпариваются до остатка около 2 частей; потомъ остывшая жидкость фильтруется и снова выпаривается до консистенціи жидкаго экстракта (1 степени). Получается около 12% хиннаго экстракта.

Жидкій хинный экстрактъ имѣетъ бурый цвѣтъ и даетъ мутный водный растворъ.

Примѣчаніе. Если прописано „Extractum Chinae", то всегда отпускается Extractum Chinae spirituosum.

При манипуляціяхъ съ хиннымъ экстрактомъ слѣдуетъ тщательно избѣгать прикосновенія экстракта съ желѣзными (вообще металлическими) приборами и сосудами, такъ какъ въ такомъ случаѣ легко могутъ образоваться зеленаго цвѣта соединенія желѣза съ хинодубильною кислотою. Выпариваніе производится въ фарфоровыхъ чашкахъ.

Получается отъ 10—15% экстракта, смотря по качеству употребляемой коры. Рядомъ съ алкалоидами хинной коры, въ экстрактѣ находится еще хинодубильная кислота, хинная краснота, но въ экстрактъ переходитъ только $^1/_3$ находящихся въ корѣ алкалоидовъ. Мутность водинаго раствора зависитъ отъ частичнаго превращенія кислородомъ воздуха хинодубильной кислоты въ хинную красноту. (См. Cortex Cinchonae стр. 622).

Такъ какъ хинная кора содержитъ еще значительныя количества хинныхъ алкалоидовъ, то ею можно пользоваться для полученія хинина, съ цѣлью упражненія ученикамъ.

Опредѣленіе содержанія алкалоидовъ производится по описанному при Extr. Aconiti способу Beckurts'a. Каждый сем. $^1/_{10}$-нормальной соляной кислоты соотвѣтствуетъ 0,00324 g. хинныхъ алкалоидовъ.

Для распознаванія хиннаго экстракта прибавляютъ къ титрованному раствору алкалоидовъ растворъ ѣдкаго натра до щелочной ре-

акціи, вытряхиваютъ алкалоиды эѳиромъ и въ остаткѣ послѣ испаренія эѳира производятъ реакцію таллейохина.

Extractum Chinae aquosum содержитъ, по Traubl'ю, около 3,60% алкалоидовъ, растворимыхъ въ хлороформѣ и эѳирѣ. Количество воды 21—25%, золы 7—8%.

Экстрактъ не долженъ быть слишкомъ жидокъ, такъ какъ въ такомъ случаѣ онъ очень легко плѣсневѣетъ. Онъ сохраняется въ хорошо закупоренной простою пробкою банкѣ съ широкимъ горломъ.

201. Extractum Chinae spirituosum.

Extractum Chinae. Спиртный хинный экстрактъ. Weingeistiges Chinaextrakt. Extrait (alcoolique) de quinquina. Extract of cinchona.

Rp. Corticis Cinchonae grosse pulverati partem unam. 1
Spiritus Vini diluti 38% partes quinque 5
Spiritus Vini diluti 38% partes tres 3

Приготовляется такимъ же образомъ, какъ и Extractum Calami, № 196. Получается около 12% густаго (2 степени) спиртнаго хиннаго экстракта.

Онъ имѣетъ бурый цвѣтъ и растворяется въ водѣ, образуя мутный растворъ.

Примѣчаніе. Если прописано „Extractum Chinae“, то всегда отпускается Extractum Chinae spirituosum.

Приготовленіе экстракта не представляетъ никакихъ затрудненій, такъ что къ указанному способу нечего прибавить. При выпариваніи избѣгаютъ пользоваться металлическими сосудами и аппаратами.

Опредѣленіе количества алкалоидовъ производится по описанному при Extr. Aconiti способу. Но для титрованія употребляютъ лучше всего $^1/_{10}$-нормальную соляную кислоту. Каждый ccm. $^1/_{10}$-нормальной соляной кислоты соотвѣтствуетъ 0,0324 g. хинныхъ алкалоидовъ.

Для распознаванія пресыщаютъ титрованный растворъ алкалоидовъ ѣдкимъ натромъ, вытряхиваютъ эѳиромъ и въ остаткѣ послѣ испаренія эѳира производятъ реакцію таллейохина.

Существенными составными частями представляются хинная кислота, хинодубильная кислота и хинные алкалоиды. Количество алкалоидовъ доходитъ до 15%, даже больше — до 20%. Воды 4 — 5%, золы 2,2 — 2,7%.

202. Extractum Colocynthidis.

Экстрактъ колоцинта. Koloquinthenextrakt. Extrait de coloquinte. Extract of colocynth (bitter-apple).

Rp. Fructuum Colocynthidis a seminibus liberatorum et minutim concisorum partes duas . 2
Spiritus Vini rectificati 70% partes duodecim . . 12
Spiritus Vini rectificati 70% partes quinque. . . . 5
Aquae destillatae partes quinque. 5

Мелко изрѣзанные и очищенные отъ сѣмянъ плоды колоцинта настаиваются на 12 ч. 70%-спирта въ продолженіе 6 дней при 15—20° и частомъ взбалтываніи. Затѣмъ настойка сливается, остатокъ выжимается, снова настаивается на смѣси 5 ч. 70%-спирта и 5 ч. воды въ продолженіе 3 дней и повторяется прежняя операція. Обѣ настойки смѣшиваются, отстаиваются, фильтруются, спиртъ перегоняется и остатокъ выпаривается до консистенціи пилюльной массы, которая высушивается и растирается въ порошокъ (3 степени). Получается около 10% сухаго экстракта колоцинта.

Онъ имѣетъ желтовато-бурый цвѣтъ и даетъ мутный водный растворъ.

Приготовленіе. Колоцинты тщательно очищаются отъ сѣмянъ, содержащихъ много масла (до 16%). Колоцинтинъ,—дѣйствующій какъ драстическое, глюкозидъ плодовъ колоцинта, легче растворяется въ слабомъ, чѣмъ въ крѣпкомъ спиртѣ. При второмъ извлеченіи съ еще болѣе слабымъ спиртомъ переводятся болѣе или менѣе значительныя количества камедистыхъ и слизистыхъ веществъ (пектина), съ цѣлью доставить извлеченнымъ въ тоже время колоцинтину и смолѣ соотвѣтствующее vehiculum, для полученія сухаго экстракта. Смѣшанныя жидкости отстаиваются 2 дня и выпариваются до консистенціи сиропа; затѣмъ прибавляютъ около 1/10 ч. взятыхъ для обработки колоцинтовъ, спирта и выпариваютъ до полученія сухаго экстракта.

При употребленіи хорошаго египетскаго товара, послѣ удаленія сѣмянъ, получается около 35—50% мякоти, которая даетъ отъ 14—20—24% сухаго экстракта. Перегонка спирта при приготовленіи экстракта колоцинта можетъ быть рекомендована только при работѣ въ болѣе крупныхъ размѣрахъ, потому что иначе очистка куба и холодильника обходится дороже, чѣмъ получаемый при этомъ спиртъ.

Дѣйствующимъ началомъ въ экстрактѣ является глюкозидъ колоцинтинъ $C_{56}H_{81}O_{23}$, Влаги 0,9—2,8%, золы 14—20%.

Сохраненіе. Съ предосторожностью (списокъ B.), въ хорошо закупоренныхъ, маленькихъ стекляныхъ баночкахъ.

Примѣненіе. Экстрактъ колоцинта представляетъ очень сильное drasticum и дается, какъ возбужающее дѣятельность кишечника, по 0,005—0,01—0,015 g. 1—2 раза въ день въ пилюляхъ. Фармакопея опредѣляетъ:

Высшій однократный пріемъ въ 1 гранъ = 0,03 g.
Высшій суточный пріемъ въ 4 грана = 0,25 g.

*203. Extractum Colocynthidis compositum.

Сложный экстрактъ колоцинта.

Rp. Extracti Colocynthidis partes tres..... 3
Aloës pulveratae partes decem..... 10
Resinae Scammoniae partes octo 8
Extracti Rhei partes quinque..... 5

Означенныя вещества смѣшиваются между собою, съ прибавленіемъ небольшаго количества спирта, потомъ масса высушивается и растирается въ крупный порошокъ.

Онъ имѣетъ темно-бурый цвѣтъ.

Сохраняется съ предосторожностью (списокъ Б.).

Высшій однократный пріемъ : $1^1/_2$ грана = 0,09 g.
Высшій суточный пріемъ : 6 гранъ = 0,37 g.

204. Extractum Condurango fluidum.

Жидкій экстрактъ кондуранго. Condurango-Fluidextrakt. Extrait fluide de Condurango. Fluid Extract of Condurango.

Rp. Corticis Condurango pulverati partes centum. 100
Spiritus Vini rectificatissimi 90% partes decem 10
Aquae destillatae partes quatuor..... 4
Glycerini partem unam 1
Spiritus Vini rectificatissimi 90% partem unam 1
Aquae destillatae partes tres..... 3

100 ч. порошка кондуранго сперва извлекаютъ, въ перколаторѣ, достаточнымъ количествомъ смѣси изъ 10 ч. 90%-спирта, 4 ч. воды и 1 ч. глицерина, для полученія 80 ч. крѣпкой настойки, а потомъ — смѣсью изъ 1 ч. 90%-спирта и 3 ч.

воды, для полученія слабой настойки, которую пыпариваютъ до 20 ч. остатка и смѣшиваютъ послѣдній съ 80 ч. крѣпкой настойки, чтобы получилось ровно 100 ч. по вѣсу жидкаго экстракта. Вся операція производится способомъ, описаннымъ при Extracta fluida № 188, I и II.

Экстрактъ кондуранго имѣетъ бурый цвѣтъ, сильный запахъ и вкусъ коры кондуранго. Растворъ 1 ч. экстракта въ 5 ч. воды, предварительно профильтрованный, мутится при нагрѣваніи. При выпариваніи до суха получается около 20% сухаго остатка, а при сожиганіи 2,5% золы.

Приготовленіе производится по описанному на стр. 719 способу II, при чемъ намоченный порошокъ укладываютъ въ перколаторъ довольно крѣпко. До полнаго извлеченія требуется на 1 часть коры приблизительно 4 части спирта. Выпариваніе слабой настойки производится при тщательномъ помѣшиваніи и прибавленіи подъ конецъ спирта небольшими порціями, чтобы препятствовать выдѣленію смолообразныхъ частицъ.

Удѣльный вѣсъ этого экстракта колеблется въ довольно широкихъ предѣлахъ, вслѣдствіе присутствія глицерина.

	уд. вѣсъ при 15°.	сухаго остатка.	золы.
По Dieterich'y:	1,0385.	15,76%.	2,14%.
„ Fischer и Hartwich'y:	1,040.	19,91%.	1,203%.
„ фармакопеѣ:	—	около 20,0%.	2,5%.

Жидкій экстрактъ кондуранго содержитъ, главнымъ образомъ горькое вещество коры кондуранго, называемое кондурангиномъ. По наблюденіямъ Vulpius'a, кондурангинъ растворяется только въ холодной водѣ и выдѣляется при нагрѣваніи. Этимъ фармакопея пользуется для распознаванія коры и экстракта кондуранго. (См. также стр. 637). Экстрактъ употребляется внутрь 2 раза въ день по 1—2 g. при ракѣ и тяжелыхъ катаррахъ желудка, наружно имъ пользуются для примочекъ.

---

*205. Extractum Conii.

Extractum Cicutae. Экстрактъ болиголова. Schierlingsblätterextrakt. Extrait de ciguë. Extract of Hemlock-leaves.

Rp. Herbae Conii partem unam 1
Aquae destillatae calidae partes sex..... 6
Aquae destillatae calidae partes tres..... 3
Spiritus Vini rectificatissimi 90% circiter partem unam..... 1

Экстрактъ болиголова приготовляется такимъ же образомъ, какъ и Extractum Aconiti, № 190. Получается около 13% густаго (2 степени) экстракта болиголова.

Онъ имѣетъ бурый цвѣтъ, растворяется въ водѣ, образуя мутный растворъ.

Сохраняется съ предосторожностью (списокъ Б.).

Высшій однократный пріемъ : 3 грана = 0,18 g.

Высшій суточный пріемъ : 9 гранъ = 0,56 g.

Приготовленіе экстракта болиголова производится по способу, описанному при Extractum Aconiti.

Содержаніе коніина опредѣляется Dieterich'омъ по способу, описанному на стр. 734. 1 ccm. $^1/_{100}$-нормальной соляной кислоты = 0,00127 g. коніина. При пользованіи указаннымъ способомъ съ известью и принимая въ расчетъ летучесть свободнаго коніина, поступаютъ такъ, что передъ удаленіемъ эѳира посредствомъ перегонки къ раствору прибавляютъ 5 ccm. $^1/_{10}$-нормальной соляной кислоты и затѣмъ титруютъ избытокъ послѣдней $^1/_{100}$-нормальнымъ растворомъ ѣдкаго кали. По Dieterich'y, количество коніина въ экстрактѣ колеблется между 0,589 — 0,609%.

Примѣненіе. Внутрь по 0,03—0,18 g. нѣсколько разъ въ день въ пилюляхъ и растворахъ, при mastitis; наружно въ мазяхъ, пластыряхъ, для глазныхъ примочекъ (2—3 : 100), глазныхъ мазей (1—3 : 10—15 жира.).

---

*206. Extractum Conii cum Saccharo Lactis.

Экстрактъ болиголова съ молочнымъ сахаромъ.

Rp. Extracti Conii partes decem..... 10
Sacchari Lactis pulverati circiter partes duodecim 12

Экстрактъ болиголова съ молочнымъ сахаромъ приготовляется такимъ же образомъ, какъ и Extractum Aconiti cum Saccharo Lactis, № 191.

Отпускается въ двойномъ количествѣ, сравнительно съ обыкновеннымъ экстрактомъ болиголова.

Сохраняется съ предосторожностью (списокъ Б.).

Высшій однократный пріемъ : 6 гранъ = 0,37 g.

Высшій суточный пріемъ : 18 гранъ = 1,12 g.

---

207. Extractum Cubebarum.

Экстрактъ кубебы. Kubebenextrakt. Extrait des cubebès. Extract of cubebs.

Rp. Fructuum Cubebarum pulveratorum partes duas 2
Aetheris 3
Spiritus Vini rectificatissimi 90%, singulorum partes tres 3
Aetheris 2
Spiritus Vini rectificatissimi 90%, singulorum partes duas 2

Порошокъ кубебы настаивается на смѣси 3 ч. эѳира и 3 ч. 90%-спирта, въ закупоренной стклянкѣ, въ продолженіе 3 дней, при 15—20° и частомъ взбалтываніи. Затѣмъ жидкость сливается, остатокъ выжимается, снова настаивается на смѣси 2 ч. эѳира и 2 ч. 90%-спирта и повторяется прежняя операція. Обѣ жидкости сливаются вмѣстѣ, фильтруются, часть эѳира со спиртомъ перегоняется и остатокъ выпаривается до консистенціи густоватаго экстракта (1 степени). Получается около 18% экстракта кубебы.

Онъ имѣетъ бурый цвѣтъ и не растворяется въ водѣ.

Лучше всего и удобнѣе приготовлять экстрактъ кубебы при помощи способа вытѣсненія, уже потому, что при этомъ требуется меньше дорогаго растворителя. При пользованіи указаннымъ фармакопеею способомъ мацераціи слѣдуетъ заботиться о томъ, чтобы въ помѣщеніи, въ которомъ производится выжиманіе, фильтрованіе, перегонка и др. операціи, не горѣлъ огонь. Кромѣ этого къ указаніямъ фармакопеи нечего прибавить.

Если желаютъ пользоваться способомъ вытѣсненія, то смачиваютъ 100 ч. крупнаго порошка кубебы достаточнымъ количествомъ растворителя (ровныхъ частей эѳира и спирта), около 35 — 50 частями, немедленно помѣщаютъ смѣсь въ подходящій перколаторъ (см. Extracta fluida) или, при болѣе значительномъ количествѣ, въ экстракціонный аппаратъ для приготовленія эѳирныхъ экстрактовъ, прибавляютъ мало-по-малу столько растворителя, пока послѣдній не начнетъ выходить изъ нижняго крана перколатора, закрываютъ послѣдній, наливаютъ еще столько растворителя, чтобы матеріалъ былъ совершенно покрытъ жидкостью, закрываютъ перколаторъ крышкою и оставляютъ на 3 дня. Теперь открываютъ нижній кранъ, по которому выходитъ жидкость, и извлекаютъ кубебы описаннымъ при Extracta fluida способомъ. Если нужно, то фильтруютъ растворъ экстракта въ закрытой воронкѣ, спирто-эѳиръ перегоняютъ извѣстнымъ способомъ и оставшуюся жидкость выпариваютъ до 20 частей; затѣмъ прибавляютъ еще 5 — 10 частей эѳира и продолжаютъ выпариваніе при постоянномъ помѣшиваніи, пока не будетъ достигнута предписанная консистенція; при этомъ надо слѣдить только за тѣмъ, чтобы экстрактъ не закипѣлъ и не ушелъ черезъ край. Постепеннымъ прибавленіемъ эѳира растворяются выдѣляющіяся части и препятствуется дальнѣйшему выдѣленію. Получается около 20% экстракта.

Существенными составными частями экстракта являются кубебинъ, кубебовая кислота, кубебенъ (кубебовое масло), кубебовая смола и жирное масло.

Достоинство экстракта зависитъ, по Bernatzik'у, будто отъ содержанія въ немъ кубебовой кислоты. Такъ какъ при сохраненіи въ экстрактѣ образуется осадокъ, то онъ передъ употребленіемъ всегда взбалтывается.

Примѣненіе. Экстрактъ кубебы употребляется по 1,5 — 1,0 — 2,0 g. нѣсколько разъ въ день въ пилюляхъ, болюсахъ или эластичныхъ капсулахъ при гонорреѣ. Если экстрактъ назначенъ въ микстуру, то его превращаютъ въ эмульсію, такъ какъ онъ въ водѣ не растворяется. Въ такомъ случаѣ смѣшиваютъ экстрактъ въ эмульсіонной ступкѣ съ двойнымъ или тройнымъ количествомъ аравійской камеди, прибавляютъ двойное количество сиропа или полуторное количество воды противъ количества взятой камеди и превращаютъ въ эмульсію.

*208. Extractum Digitalis.

Экстрактъ наперстянки. Fingerhutextrakt. Extrait de digitale. Extract of digitalis.

Rp. Foliorum Digitalis minutim concisorum partem unam. 1
Aquae destillatae calidae partes sex. 6
Aquae destillatae calidae partes tres. 3
Spiritus Vini rectificatissimi 90% circiter partem unam. 1

Экстрактъ наперстянки приготовляется такимъ же образомъ, какъ и Extractum Aconiti № 190.

Получается около 13% густаго (2 степени) экстракта наперстянки.

Онъ буръ, растворяется въ водѣ, образуя мутный растворъ. Сохраняется съ предосторожностью (списокъ Б.).

Высшій однократный пріемъ : 2 грана = 0,12 g.
Высшій суточный пріемъ : 6 гранъ = 0,37 g.

Относительно приготовленія и здѣсь указываемъ на сказанное при Extractum Aconiti № 190.

Опредѣленіе содержанія алкалоида въ экстрактѣ наперстянки до сихъ поръ не произведено. При надобности можно также пользоваться способами, описанными при Extractum Aconiti.

Главное дѣйствующее начало экстракта представляетъ дигиталинъ и различные продукты разложенія послѣдняго. Dieterich опредѣлилъ въ экстрактѣ 18,76% воды и 8,8% золы (съ 65,30% K_2CO_3 въ золѣ).

Примѣненіе. Экстрактъ наперстянки употребляется по 0,03 — 0,06 — 0,1 g. по нѣсколько разъ въ день въ тѣхъ же случаяхъ, гдѣ примѣняются Folia Digitalis.

*209. Extractum Digitalis cum Saccharo Lactis.

Экстрактъ наперстянки съ молочнымъ сахаромъ.

Rp. Extracti Digitalis partes decem..... 10
Sacchari Lactis pulverati circiter partes duodecim 12

Экстрактъ наперстянки съ молочнымъ сахаромъ приготовляется такимъ же образомъ, какъ и Extractum Aconiti cum Saccharo Lactis № 191.

Отпускается въ двойномъ количествѣ, сравнительно съ обыкновеннымъ экстрактомъ наперстянки.

Сохраняется съ предосторожностью (списокъ Б.).

Высшій однократный пріемъ : 4 грана = 0,25 g.
Высшій суточный пріемъ : 12 гранъ = 0,75 g.

---

210. Extractum Ferri pomatum.

Extractum Martis pomatum s. Malatis Ferri. Экстрактъ яблочнокислаго желѣза. Eisenextrakt. Aepfelsaures Eisenextrakt. Extrait de malate de fer. Extract of malate of iron.

Rp. Pomorum acidorum et in pultem mollem contusorum partes quinquaginta..... 50
Ferri pulverati circiter partem unam..... 1

Кислыя, не вполнѣ зрѣлыя яблоки превращаются въ кашицеобразную массу, которая оставляется при 16—20° въ продолженіе нѣсколькихъ дней для броженія и затѣмъ сильно выжимается. Къ яблочному соку прибавляется порошокъ желѣза, смѣсь нагрѣвается въ водяной банѣ, при частомъ помѣшиваніи, до тѣхъ поръ, пока болѣе не будетъ выдѣляться газа. Къ остывшей массѣ прибавляютъ столько воды, чтобы получилось 50 ч. жидкости, которую отстаиваютъ въ продолженіе нѣсколькихъ дней, фильтруютъ и выпариваютъ до консистенціи густаго экстракта (2 степени). Изъ 100 ч. яблочнаго сока получается около 10 ч. экстракта яблочнокислаго желѣза.

Онъ имѣетъ зеленовато-черный цвѣтъ и сладковато-вяжущій вкусъ; растворяется въ водѣ, образуя почти прозрачный растворъ. Содержитъ отъ 5—6% желѣза.

Приготовленіе. Фармакопея предписываетъ употребленіе кислыхъ, не вполнѣ зрѣлыхъ яблокъ, содержащихъ немного сахара, много яблочной кислоты и пектиновыхъ веществъ. Въ зрѣлыхъ яблокахъ увеличивается количество сахара въ ущербъ кислотѣ, но послѣдніе даютъ больше сока. Процессъ броженія, которому подвергается кашицеобразная масса, имѣетъ цѣлью, главнымъ образомъ, уничтоженіе пектиновыхъ веществъ, которые дѣлаютъ экстрактъ мутнымъ и затрудняютъ процѣживаніе и фильтрованіе сока. Но при броженіи образуются, преимущественно изъ сахара, различныя другія кислоты, болѣе всего янтарная кислота, затѣмъ молочная и уксусная кислоты, даже кислота яблочная превращается частью въ молочную. Яблочная кислота образуетъ съ желѣзомъ соли закиси, превращающіяся подъ дѣйствіемъ атмосфернаго кислорода въ соли окиси.

50 ч. кислыхъ, не вполнѣ зрѣлыхъ яблокъ (дикорастущихъ и культурныхъ) превращаютъ въ каменной ступкѣ, или между каменными или деревянными вальцами въ кашицеобразную массу, которую подвергаютъ броженію при 15 — 20° въ продолженіе 3 — 4 дней, затѣмъ сильно выжимаютъ. Сокъ помѣщаютъ въ фарфоровую или глиняную чашку, прибавляютъ 1 ч. порошка желѣза и поддерживаютъ раствореніе желѣза нагрѣваніемъ въ водяной банѣ. При раствореніи выдѣляется водородъ, по этому вначалѣ нагрѣваютъ осторожно и повышаютъ температуру лишь постепенно.

По прекращеніи выдѣленія водорода, жидкости даютъ остыть и затѣмъ разбавляютъ водою вновь до 50 ч., отстаиваютъ въ продолженіе 2 дней въ прохладномъ мѣстѣ, фильтруютъ и выпариваютъ въ фарфоровой или глиняной чашкѣ. Экстракта получается около 10% съ яблочнаго сока или 5 — 7% съ цѣльныхъ яблокъ.

Продажный желѣзный порошокъ можетъ содержать не только другіе металлы, но и примѣсь пыли, песка, земли и разныхъ отбросовъ (см. Ferrum pulveratum № 243). По этому его передъ употребленіемъ обливаютъ очень слабою соляною кислотою, пока не появится сильное выдѣленіе газа, затѣмъ тщательно промываютъ большимъ количествомъ воды и помѣщаютъ, еще сырой, въ яблочный сокъ.—При настаиваніи и броженіи матеріала часто употребляютъ желѣзную посуду и шпадели, что совершенно не нужно, сверхъ того первая при этомъ сильно страдаетъ. При выпариваніи экстракта желѣзная посуда оказывается даже неумѣстною, такъ какъ она препятствуетъ образованію солей окиси желѣза изъ закиси.

Значительно отличается отъ обыкновенно принятыхъ способовъ приготовленія экстракта яблочнокислаго желѣза способъ швейцарской фармакопеи, по которой 10 ч. Liqu. Ferri sesquichlorati уд. в. 1,29 — 1,30 (съ 10% желѣза), разбавленныхъ водою до 100 ч., осаждаютъ растворомъ ѣдкаго амміака въ избыткѣ (около 10 — 12 ч. уд. в. 0,960), промываютъ тщательно осадокъ и помѣщаютъ, еще сырой, въ 100 ч. свѣжаго сока изъ незрѣлыхъ кислыхъ яблокъ. Затѣмъ нагрѣваютъ въ продолженіе нѣсколько часовъ въ водяной банѣ, фильтруютъ по охлажденіи и выпариваютъ. Такой экстрактъ будетъ имѣть только буро-черный цвѣтъ, вмѣсто зеленоватаго.

Свойства. Экстрактъ яблочнокислаго желѣза представляетъ зеленовато-черную массу, содержащую, кромѣ сахара и экстрактивныхъ веществъ, находящихся въ кислыхъ яблокахъ и не уничтоженныхъ броженіемъ, еще соли яблочной кислоты съ окисью и закисью желѣза и дубильнокислое желѣзо (отъ котораго зависитъ зеленовато-черный цвѣтъ экстракта). Затѣмъ въ экстрактѣ находятся въ различномъ количествѣ соли окиси желѣза съ уксусною и молочною, но особенно — съ янтарною кислотою, образовавшимися при броженіи сока. Трудно растворимыя соли этихъ кислотъ, (янтарно- и молочнокислое желѣзо) служатъ причиною, что экстрактъ даетъ съ водою мутный растворъ. Зернистыя

выдѣленія, наблюдаемыя иногда въ старомъ экстрактѣ, состоятъ главнымъ образомъ изъ янтарнокислаго желѣза. Mylius (Pharm. Centralh. 1883, 251) изслѣдовалъ подобный экстрактъ и нашелъ изъ 8,08% общаго количества желѣза 5,96% въ видѣ янтарнокислой соли. При приготовленіи тинктуры осталось почти 3% желѣза нерастворенными.— По германской фармакопеѣ, по которой свѣже выжатый сокъ зрѣлыхъ яблокъ дигерируютъ съ желѣзомъ немедленно въ водяной банѣ, этимъ препятствуется появленію броженія и получается экстрактъ, дающій съ водою прозрачный растворъ.

Испытаніе. Экстрактъ яблочнокислаго желѣза долженъ содержать 5—6% металлическаго желѣза. Для опредѣленія процентнаго содержанія желѣза въ экстрактѣ поступаютъ слѣдующимъ образомъ: въ фарфоровомъ тиглѣ сожигаютъ 2 g. экстракта, обливаютъ бурую золу 10 ccm. разведенной соляной кислоты, прибавляютъ нѣсколько кристалликовъ Бертоллетовой соли и нагрѣваютъ. Остывшій растворъ фильтруютъ въ стклянку съ притертою пробкою, вмѣщающую 100—150 ccm., споласкиваютъ тигль и фильтръ перегнанною водою, прибавляютъ въ стклянку 1 g. іодистаго калія, закрываютъ пробкою, помѣщаютъ въ сосудъ съ водою и нагрѣваютъ послѣднюю до 40° въ продолженіе 2 часовъ. Затѣмъ даютъ остыть. Наконецъ титруютъ выдѣлившійся іодъ $^1/_{10}$-нормальнымъ растворомъ сѣрноватистонатріевой соли, при чемъ должно израсходоваться не менѣе 18 ccm. этого реактива, какое количество соотвѣтствуетъ 5% металлическаго желѣза.

Химическій процессъ совершается при этомъ слѣдующій. При нагрѣваніи золы съ соляною кислотою желѣзо растворяется въ хлористое желѣзо, которое при помощи Бертоллетовой соли окисляется въ хлорное желѣзо (Fe_2Cl_6).

Хлорное желѣзо и іодистый калій дѣйствуютъ взаимно слѣдующимъ образомъ:

$$\underset{325}{Fe_2Cl_6} + 2KJ = 2FeCl_2 + \underset{(2\times127=254)}{2J} + 2KCl,$$

т. е. каждые 254 ч. освобожденнаго іода предполагаютъ присутствіе 325 ч. хлорнаго желѣза. Въ этихъ 325 ч. хлорнаго желѣза находятся ($2Fe = 2\times56 =$) 112 ч. металлическаго желѣза. По этому 127 ч. іода соотвѣтствуютъ 56 ч. металлическаго желѣза или 0,0127 g. іода (т. е. количество, связываемое 1 ccm. $^1/_{10}$-нормальнаго раствора сѣрноватистонатріевой соли) = 0,0056 g. металлическаго желѣза.

Изъ этого слѣдуетъ, что израсходуемые 18 ccm. $^1/_{10}$-нормальнаго раствора сѣрноватистонатріевой соли указываетъ на

$$18 \times 0{,}0056 = 0{,}1008 \text{ g. Fe.}$$

Такъ какъ такое количество Fe находится въ 2 g. изслѣдуемаго экстракта, то видно, что экстрактъ содержитъ 5,04% металлическаго желѣза.

---

211. Extractum Filicis maris.

Экстрактъ мужскаго папоротника. Farnextrakt. Wurmfarnextrakt. Extrait de fougère mâle. Extract of male fern.

Rp. Rhizomatis Filicis maris recens siccati et grosse pulverati partem unam 1
Aetheris partes tres 3
Aetheris partes duas 2

Крупный порошокъ отборнаго корневища мужскаго папоротника настаиваютъ на 3 ч. эѳира въ продолженіе 3 сутокъ, при 15—20° и частомъ взбалтываніи. Затѣмъ настой сливаютъ, остатокъ снова настаиваютъ на 2 ч. эѳира и повторяютъ прежнюю операцію. Обѣ настойки сливаютъ вмѣстѣ, фильтруютъ, эѳиръ перегоняютъ и остатокъ выпариваютъ, въ тепломъ мѣстѣ, до консистенціи густоватаго экстракта (1 степени) и до совершеннаго улетучиванія эѳира. Получается около 6% экстракта.

Онъ имѣетъ зеленовато-бурый цвѣтъ и не растворяется въ водѣ. При сохраненіи экстракта выдѣляется зеленовато-желтый кристаллическій осадокъ.

Приготовленіе. Въ октябрѣ м. собираютъ корневище мужскаго папоротника, Aspidium Filix mas Swartz, очищаютъ, разрѣзываютъ, просушиваютъ осторожно, превращаютъ въ не очень крупный порошокъ и сейчасъ же перерабатываютъ на экстрактъ. Экстрактъ приготовляютъ, лучше всего, посредствомъ способа вытѣсненія: 100 ч. крупнаго или средняго порошка смачиваютъ 50 ч. эѳира и тотчасъ же помѣщаютъ въ подходящій перколаторъ (см. Extracta fluida) или, если работаютъ съ болѣе значительнымъ количествомъ, въ описанный на стр. 710 аппаратъ для приготовленія эѳирныхъ экстрактовъ. Въ остальномъ поступаютъ такъ, какъ описано при Extr. Cubebarum. Послѣ осажденія фильтруютъ растворъ экстракта въ закрытой воронкѣ, отгоняютъ эѳиръ такимъ образомъ, что ставятъ колбу, наполненную до половины, въ водяную баню 80°, поддерживаютъ въ послѣдней температуру при 50° прибавленіемъ горячей воды и перегонъ охлаждаютъ посредствомъ холодильника Либиха. Оставшійся растворъ экстракта освобождаютъ совершенно отъ эѳира, очень осторожнымъ нагрѣваніемъ и сохраняютъ въ хорошо закупоренныхъ стеклянныхъ банкахъ.

При пользованіи способомъ фармакопеи слѣдуетъ быть крайне осторожнымъ съ огнемъ. Слитыя съ осадка эѳирныя жидкости отстаиваютъ 2 дня въ хорошо закупоренныхъ сосудахъ, фильтруютъ и поступаютъ далѣе, какъ указано.

Экстрактъ содержитъ смолистое вещество, эѳирное и жирное масла, отдѣляющіяся при храненіи одно отъ другаго въ болѣе или менѣе значительной степени, затѣмъ филиксовую и филиксодубильную кислоты. Выдѣляющееся при храненіи экстракта зеленовато-желтое, мелкокристаллическое вещество представляетъ главнымъ образомъ филиксовую кислоту. По этому при отпускѣ экстракта необходимо его сильно взбалтывать.

Рис. 159. Extr. Filicis, загрязненный крахмаломъ. Кристаллы: филиксовая кислота. Увел. въ 120 разъ.

Испытаніе. При смѣшеніи экстракта съ глицериномъ и разсматриваніи подъ микроскопомъ, не должны быть замѣчаемы крахмальные зерна. Послѣдніе могутъ очутиться въ экстрактѣ, если фильтрація не была произведена съ должною тщательностью.

На рис. 159 виденъ загрязненный крахмальными шариками экстрактъ мужскаго папоротника.

E. Dieterich нашелъ въ экстрактѣ 2,70% влаги и 0,40% золы.

Примѣненіе. Extractum Filicis maris употребляется главнымъ образомъ противъ ленточной глисты. Онъ дѣйствуетъ наиболѣе сильно въ свѣжемъ состояніи и приготовленный изъ свѣже просушеннаго корневища и назначается по 6—10 g. pro die. По наблюденіямъ Poulson'a дѣйствующимъ началомъ экстракта является аморфная филиксовая кислота, между тѣмъ какъ кристаллическая кислота лишена всякаго дѣйствія. По опытамъ Kobert'a, оказываетъ сильное глистогонное дѣйствіе эѳирное масло папоротника. — Болѣе употребительною формою назначенія являются желатиновыя капсулы, но нѣкоторыми больными послѣднія принимаются очень неохотно. Въ такомъ случаѣ даютъ препаратъ въ видѣ микстуры, которую передъ употребленіемъ взбалтываютъ. — Затѣмъ экстрактъ часто назначаютъ вмѣстѣ съ отваромъ гранатовой коры. Въ томъ и другомъ случаѣ онъ превращается въ эмульсію посредствомъ равнаго количества аравійской камеди.

Extractum Filicis maris Wolmarense приготовляется изъ корневища папоротника, растущаго въ Лифляндской губерніи и поступаетъ въ продажу преимущественно изъ аптеки Антоніуса въ Вольмарѣ, Лифляндской губ. Этотъ препаратъ давно славится повсюду какъ глистогонное средство, въ своемъ дѣйствіи значительно превосходящее препараты другаго происхожденія. По наблюденіямъ Kobert'a, онъ дѣйствуетъ въ 10 разъ сильнѣе экстракта, приготовленнаго въ Германіи и 20 разъ сильнѣе французскаго экстракта. Точныхъ данныхъ, однако, въ этомъ отношеніи о немъ еще не имѣется.

---

212. Extractum Gentianae.

Экстрактъ горечавки. Enzianextrakt. Extrait de gentiane. Extract of gentian.

Rp. Radicis Gentianae concisae partem unam..... 1
Aquae destillatae frigidae partes sex..... 6
Aquae destillatae frigidae partes tres..... 3

Изрѣзанный корень горечавки настаивается на 6 ч. холодной воды въ продолженіе 24 часовъ, послѣ чего масса выжимается, выжимки снова настаиваются на 3 ч. холодной воды въ продолженіе 24 часовъ и повторяется прежняя операція. Затѣмъ оба настоя сливаются вмѣстѣ, нагрѣваются до кипѣнія, процѣживаются и выпариваются до $^1/_3$ своего объема. Потомъ эту жидкость растворяютъ въ холодной перегнанной водѣ, фильтруютъ и выпариваютъ до консистенціи густаго экстракта (2 степени). Получается около 25% экстракта горечавки.

Онъ имѣетъ бурый цвѣтъ и растворяется въ водѣ, образуя почти прозрачный растворъ.

Приготовленіе. 1000 ч. корня горечавки, крупно изрѣзаннаго и тщательно освобожденнаго отъ порошка, намачиваютъ 6000 ч. перегнанной воды въ продолженіе 12 — 24 часовъ, отжимаютъ и остатокъ обрабатываютъ такимъ же образомъ 3000 ч. воды. Смѣшанныя жидкости вскипятятъ немедленно, выпариваютъ въ вак-

ной банѣ до 600 ч., оставляютъ нѣсколько дней въ прохладномъ мѣстѣ, разбавляютъ двойнымъ или тройнымъ количествомъ холодной перегнанной воды, оставляютъ еще на 2 дня для отстаиванія, сливаютъ прозрачную жидкость съ осадка и фильтруютъ. Осадокъ взбалтываютъ съ двойнымъ объемомъ смѣси изъ равныхъ частей спирта и воды, оставляютъ снова на 12 часовъ, процѣживаютъ сквозь плотную колаторку, выжимаютъ остатокъ при большихъ количествахъ и жидкость фильтруютъ. Соединенные фильтраты выпариваютъ въ водяной банѣ до консистенціи густаго экстракта. Такимъ образомъ получается препаратъ, дающій съ водою прозрачный растворъ, если же онъ, сверхъ ожиданія, не давалъ бы прозрачнаго раствора, то растворяютъ совершенно остывшій экстрактъ еще разъ въ тройномъ количествѣ холодной, перегнанной воды, фильтруютъ черезъ 24 часа и выпариваютъ снова въ водяной банѣ до требуемой консистенціи. Получается отъ 27 — 30% экстракта.

Экстрактъ горечавки долженъ имѣть, по Фармакопеѣ, бурый цвѣтъ и растворяться въ водѣ, образуя почти прозрачный растворъ. При пользованіи указаннымъ выше способомъ, получится препаратъ, образующій съ водою совершенно прозрачный растворъ. Содержаніе влаги 17 — 23%, золы — 27 — 30%.

По E. Dieterich'у корень горечавки, высушенный тотчасъ же послѣ вырытія, имѣетъ бѣловато-желтый цвѣтъ, а не красноватый. Красноватый цвѣтъ онъ получаетъ только вслѣдствіе извѣстнаго процесса броженія. Желтый корень даетъ больше экстракта, нежели красный.

---

213. Extractum Glycyrrhizae crudum.

Succus Glycyrrhizae s. Liquiritiae crudus. Обыкновенная лакрица. Простой экстрактъ солодковаго корня. Süssholzsaft. Lakriz. Lakritzensaft. Suc (jus) de reglisse. Juice of Liquorice.

Происхожденіе и полученіе. Для полученія обыкновенной лакрицы служитъ корень Glycyrrhizae glauduliferae и, можетъ быть, и другихъ видовъ, описываемыхъ при Radix Glycyrrhizae.

Лакрица приготовляется фабричнымъ способомъ въ Италіи (Калабрія, Сицилія). Франціи, Испаніи, Греціи, Россіи (на Кавказѣ, въ Астрахани), Германіи и въ Малой Азіи. Производство раздѣляется на три операціи: вываріваніе корня, освѣтленіе отвара и выпариваніе. Боковые корни 4 лѣтнихъ растеній вырубаются, между тѣмъ, какъ главный корень и болѣе глубокіе боковые корни оставляются для новаго поколѣнія.

Промытые, они очищаются отъ коры, разрѣзываются и превращаются при помощи терки въ кашицу, которая варится водою въ продолженіе 15 часовъ; затѣмъ отваръ процѣживается сквозь мѣшки и остатокъ выжимается. Отваръ помѣщается въ большіе чаны для отстаиванія, наконецъ выпаривается въ плоскихъ мѣдныхъ котлахъ надъ огнемъ или, какъ на фабрикѣ, существующей въ Тифлисѣ, въ вакуумъ-аппаратѣ.

Полуостывшая масса получаетъ извѣстную форму палочекъ, просто рукою или при помощи подходящихъ приспособленій; наконецъ накладываютъ на каждую палочку штемпель, изображающій названіе или производящей фабрики, или мѣстности.

Готовыя палочки просушиваются на деревянныхъ доскахъ на открытомъ воздухѣ, что совершается очень медленно. Прежде чѣмъ укладывать палочки для пересылки, онѣ разъ споласкиваются водою, обтираются растворомъ лакрицы и помѣщаются въ ящики между лавровыми листьями; иногда и между дубовыми.

Такъ какъ при продолжительномъ кипяченіи находящійся въ корнѣ крахмалъ превращается въ растворимое въ горячей водѣ видоизмѣненіе, то является понятнымъ, что приготовленная такимъ образомъ лакрица содержитъ большое количество

нерастворимыхъ въ холодной водѣ веществъ, къ этому еще можетъ прибавляться небрежное и поверхностное обращеніе съ сокомъ при освѣтленіи.

При осторожномъ извлеченіи корня, лишеннаго коры, получается около 25% лакрицы, содержащей около 4% нерастворимыхъ въ холодной водѣ веществъ. Подобнаго товара не имѣется въ торговлѣ, такъ какъ фабрикантъ не довольствуется такою выручкою. Присутствіе извѣстнаго количества нерастворимыхъ въ холодной водѣ веществъ является необходимымъ, чтобы придавать палочкамъ болѣе прочности. За то оказывается совершенно ненужнымъ прибавленіе крахмала, какъ это практикуется нѣкоторыми фабрикантами. Въ послѣднее время нѣкоторые фабриканты прибавляютъ къ лакрицѣ 0,03% желатины, для придаванія палочкамъ прочности; противъ этого нельзя было нечего возразить, хотя подобная примѣсь и не соотвѣтствуетъ тексту фармакопеи.

Продажные сорта. Въ торговлѣ является обыкновенная лакрица, какъ уже было сказано, въ видѣ палочекъ, различныхъ размѣровъ, колеблющихся между извѣстнымъ форматомъ „Barrasco“ и тонкими палочками, толщиною въ гусиное перо. Всѣ сорта снабжены штемпелемъ, изображающимъ въ большинствѣ случаевъ фамилію фабриканта, а иногда и названіе мѣста производства.

Число употребляемыхъ у насъ сортовъ не велико, оно обозначено въ прейскурантахъ нашихъ дрогистовъ. Кромѣ этихъ существуетъ еще множество сортовъ, неизвѣстныхъ у насъ даже по имени. Перечисленіе ихъ не имѣло бы никакого интереса.

Свойство и составныя части. Лакрица имѣетъ видъ твердыхъ, черныхъ, ломкихъ цилиндрическихъ палочекъ, различной величины, съ блестящимъ изломомъ и сладкимъ вкусомъ, но не пригорѣлымъ или горьковатымъ. По многократно произведеннымъ анализамъ она состоитъ изъ глицирицина, сахара, экстрактивныхъ веществъ, влаги и нерастворимыхъ въ водѣ веществъ. Ясно, что согласно свойствамъ корня и способу и тщательности при добываніи количественное отношеніе этихъ веществъ между собою можетъ быть различное.

Diehl нашелъ въ хорошемъ сортѣ лакрицы въ 100 частяхъ:

воды	20,00	въ водѣ растворимыхъ составныхъ частей	
камедистаго вещества	15,35		
глицирицина	15,25		
сахара	6,42		
экстрактивныхъ веществъ	37,48	=	94,50
нерастворимыхъ въ водѣ составныхъ частей			5,50

Дѣйствующимъ началомъ является глицирицинъ. Онъ растворяется въ горячей водѣ или въ водѣ, содержащей амміакъ, легче, чѣмъ въ холодной. Кислоты его разлагаютъ и выдѣляютъ глицириціновую кислоту. При продолжительномъ кипяченіи при 100 — 150° онъ превращается въ горькій глициретинъ.

Въ высушенной при 100° лакрицѣ зола составляетъ 8 — 10% и содержитъ калій, натрій, кальцій, магній, желѣзо, сѣрную кислоту, фосфорную кислоту, хлоръ, кремневую кислоту.

Испытаніе. Подмѣшиваніе постороннихъ веществъ къ лакрицѣ можетъ имѣть двоякую цѣль: 1) для увеличенія вѣса, для чего могутъ употреблять крахмалъ и минеральныя вещества, и 2), для полученія бо́льшаго количества растворимыхъ въ холодной водѣ веществъ, какъ декстрина, патоки.

Фармакопея требуетъ, чтобы количество влаги не превышало 17%. Истолченную лакрицу просушиваютъ при температурѣ 100 — 120° въ продолженіе 2 часовъ; при этомъ должно получиться не менѣе 8

Количество нерастворимыхъ въ холодной водѣ веществъ, какъ клѣтчатки, слизи, амилоидныхъ веществъ (крах превращеннаго въ растворимое въ горячей водѣ состояніе посредс кипяченія), опредѣляется обливаніемъ 10 g. лакрицы 100 g. воды

частомъ взбалтываніи оставляютъ въ тепломъ мѣстѣ (не выше 50° С.), пока сокъ не распустится, фильтруютъ, послѣ полнаго осажденія, черезъ фильтръ, который былъ просушенъ вмѣстѣ съ фарфоровою чашкою въ продолженіе часа въ водяной банѣ и взвѣшанъ, промываютъ водою и просушиваютъ остатокъ на фильтрѣ въ фарфоровой чашкѣ въ водяной банѣ до постояннаго вѣса. Остатокъ не долженъ превышать 25% лакрицы, иначе послѣдняя содержитъ постороннія вещества, какъ крахмалъ, минеральные порошки и т. п., или выпариванію былъ подвергнутъ не совершенно отстоявшійся, не прозрачный сокъ.

Въ послѣднемъ случаѣ требуется микроскопическое изслѣдованіе на крахмалъ. Въ нерастворимомъ въ водѣ остаткѣ, разсматриваемомъ подъ микроскопомъ, не должно находиться крахмальныхъ шариковъ. Умышленное подмѣшиваніе крахмала можно, однако, предполагать лишь въ такомъ случаѣ, если въ остаткѣ замѣчаются неповрежденные крахмальные шарики. Такъ какъ лакричный корень самъ содержитъ крахмалъ, то послѣдній такъ или иначе можетъ переходить также въ остатокъ; въ виду этого нельзя всякое окрашиваніе іодомъ въ голубой цвѣтъ считать доказательствомъ произведенной фальсификаціи. Если крахмалъ былъ прибавленъ нарочно, то онъ окажется въ большомъ количествѣ, такъ какъ прибавленіе мелочей не имѣетъ для фабриканта никакой пользы.

Отпускъ. Если врачемъ прописанъ Succus Liquiritiae въ микстурѣ, то отпускаютъ Extractum Glycyrrhizae purum (№ 214). Какъ constituens въ пилюляхъ употребляютъ часто превращенную въ порошокъ обыкновенную лакрицу, но лучше всего берутъ такъ наз. Extr. Liquirit. siccum plane solubile (см. № 214). Обыкновенная лакрица въ палочкахъ теперь очень мало употребляется, лишь какъ домашнее средство, отъ кашля и какъ способствующее отхаркиванію.

---

*214. Extractum Glycyrrhizae purum.

Extractum Liquiritiae Radicis. Чистый экстрактъ солодковаго корня. Reines Süssholzextrakt. Pure Extract of Liquorice.

Rp. Radicis Glycyrrhizae minutim concisae partem unam. 1
Aquae destillatae frigidae partes sex 6
Aquae destillatae frigidae partes tres. 3

Мелко-изрѣзанный корень лакричника настаивается на 6 ч. холодной перегнанной воды въ продолженіе 48 часовъ, послѣ чего масса выжимается; выжимки настаиваются на 3 ч. холодной воды въ продолженіе 12 часовъ и повторяется прежняя операція. Затѣмъ оба настоя сливаются вмѣстѣ, выпариваются до половины объема, жидкость отстаивается, процѣживается сквозь фильтровальную бумагу и выпаривается до консистенціи густа-

го экстракта (2 степени). Получается около 25% экстракта солодковаго корня.

Онъ имѣетъ бурый цвѣтъ и пріятный, сладкій вкусъ. Растворяется въ водѣ, образуя почти прозрачный растворъ.

Приготовленіе. 1000 ч. корня лакричника, мелко изрѣзаннаго или, еще лучше, превращеннаго въ крупный порошокъ, настаиваютъ въ продолженіе 12—24 часовъ съ 6000 ч. холодной перегнанной воды, выжимаютъ и остатокъ обрабатываютъ еще разъ 3000 ч. воды. Обѣ вытяжки немедленно нагрѣваютъ до кипѣнія, при чемъ свертываются находящіяся въ жидкости бѣлковыя вещества, которыя собираются затѣмъ на поверхности и снимаются. Жидкость процѣживается затѣмъ сквозь холщевую или фланелевую колаторку, выпаривается въ водяной банѣ приблизительно до консистенціи жидкаго сиропа, послѣ охлажденія растворяется въ двойномъ или тройномъ количествѣ холодной перегнанной воды, оставляется на 2 сутокъ въ прохладномъ мѣстѣ для отстаиванія, сливается съ осадка, профильтровывается сквозь бумагу и выпаривается. Такимъ образомъ получается экстрактъ, дающій съ водою прозрачный растворъ. Экстрактъ приготовляется удобнѣе всего въ холодное время года, такъ какъ вытяжки очень легко плѣсневѣютъ и полученный при такихъ условіяхъ экстрактъ даетъ съ водою мутный растворъ. Получается около 26—27% густаго экстракта.

По американской фармакопеѣ, пользуются для извлеченія корня лакричника амміачною водою, растворяющую глицирицинъ въ болѣе обильномъ количествѣ, чѣмъ чистая вода. C. R. Paddock сообщаетъ слѣдующій способъ приготовленія: 20 ч. крупнаго порошка корня лакричника, 3 ч. раствора амміака уд. в. 0,960 и 60 ч. воды смѣшиваютъ тщательно въ кашицеобразную массу, оставляютъ на 24 часа и прибавляютъ столько воды, чтобы получилась полужидкая масса. Эту массу помѣщаютъ въ перколаторъ и извлекаютъ холодною перегнанною водою всѣ растворимыя составныя части. При не слишкомъ высокой температурѣ выпариваютъ затѣмъ профильтрованную жидкость до желаемой консистенціи. Получается будто 47—50% экстракта. — Разумѣется, что послѣдній препаратъ не можетъ быть примѣняемъ по нашей фармакопеѣ.

Сохраненіе. Экстрактъ солодковаго корня очень легко плѣсневѣетъ, въ виду чего онъ не приготовляется на слишкомъ продолжительное время и сохраняется въ сухомъ, прохладномъ мѣстѣ въ плотно завязанныхъ банкахъ.

Во всякомъ отношеніи прекраснымъ препаратомъ является употребляемый во всѣхъ аптекахъ, но къ сожалѣнію не помѣщенный въ фармакопею, сухой чистый экстрактъ:

Extractum Glycyrrhizae purum siccum plane solubile, очень легко растворяющійся въ водѣ и дающій совершенно прозрачный растворъ. Онъ получается изъ приготовленнаго выше указаннымъ способомъ густаго экстракта тѣмъ, что послѣдній выпариваютъ въ водяной банѣ до консистенціи пилюльной массы, которую помѣщаютъ тонкимъ слоемъ на пергаментную бумагу и высушиваютъ въ сушильномъ шкафу при умѣренной температурѣ. Экстрактъ можно считать совершенно сухимъ, когда на изломѣ не будутъ видны болѣе блестящія мѣста, а вся поверхность излома окажется матовою. Сухой экстрактъ растирается въ мелкій порошокъ и помѣщается тотчасъ же въ сухія, подогрѣтыя банки, которыя плотно закупориваются. Изъ густаго офиціальнаго экстракта получаются около 75 — 80% сухаго.

Отпускъ. Extractum Glycyrrhizae purum употребляется для составленія микстуръ и въ лабораторіи для приготовленія Elixir. pectoralis (см. также № 213).

*215. Extractum Granati Corticis.

Экстрактъ гранатовой коры. Granatrindenextrakt. Extrait d'écorce de racine de grenadier.

Rp. Corticis Granati minutim contusi partem unam . 1
Spiritus Vini diluti 38% partes tres..... 3
Spiritus Vini diluti 38% partes tres..... 3

Экстрактъ гранатовой коры приготовляется такимъ же образомъ, какъ и Extractum Cascarillae, № 199, съ тою лишь разницею, что экстрактъ гранатовой коры выпаривается до суха и растирается въ крупный порошокъ (3 степени). Получается около 8% экстракта гранатовой коры.

Онъ имѣетъ бурый цвѣтъ и растворяется въ водѣ, образуя мутный растворъ.

216. Extractum Hydrastis fluidum.

Жидкій экстрактъ гидрастиса. Hydrastis-Fluidextrakt. Extrait fluide d'hydraste (de Canada) ou de Sceau d'or. Fluid Extract of Hydrastis. Fluid Extract of golden seal.

Rp. Rhizomatis Hydrastis pulverati partes centum 100
Spiritus Vini rectificatissimi 90% partes septem 7
Aquae destillatae partes tres..... 3

100 ч. порошка гидрастиса извлекаютъ, въ перколаторѣ, достаточнымъ количествомъ смѣси изъ 7 ч. 90%-спирта и 3 ч. воды, для полученія 80 ч. крѣпкой настойки, послѣ чего содержимое въ перколаторѣ продолжаютъ извлекать такою же смѣсью спирта съ водою (7 : 3) до совершеннаго истощенія порошка, для полученія слабой настойки. Эту послѣднюю выпариваютъ до 20 ч. остатка, который и смѣшиваютъ съ 80 ч. крѣпкой настойки, чтобы получилось ровно 100 ч. по вѣсу жидкаго экстракта. Вся операція описана при Extracta fluida № 188, I.

Экстрактъ гидрастиса имѣетъ темно-бурый цвѣтъ, слабый, какъ-бы опійный запахъ и очень горькій вкусъ, замѣтный въ сильно разбавленномъ водою растворѣ (1 : 1000). При долгомъ сохраненіи выдѣляется желтый осадокъ. При выпариваніи до суха получается около 18—24% остатка, а при сожиганіи—1—2% золы.

Для полнаго извлеченія 100 ч. корня гидрастиса требуется приблизительно 600 ч. предписаннаго фармакопеею растворителя. При выпариваніи слабой вытяжки выдѣляются смолистыя частицы, которыя растворяются помѣшиваніемъ и прибавленіемъ по временамъ небольшихъ количествъ спирта. Экстрактъ содержитъ, какъ существенныя составныя части, алкалоиды корневища гидрастиса (берберинъ и гидрастинъ). Выдѣленія, образующіяся при продолжительномъ храненіи, состоятъ изъ фитостерина т. е. извѣстнаго рода холестерина (E. Schmidt).

	уд. в. при 15° C.	сух. остатка.	золы.
E. Dieterich нашелъ:	0,965	21,60%	0,60%
Германскій комментарій:	0,953	16,88%	0,319%
Наша фармакопея:	—	18—24%	1—2%

Примѣненіе. Какъ tonicum, дѣйствующее особенно на слизистыя оболочки, при диспепсіи, катаррахъ желудка, печени и мочеполовыхъ органовъ. Въ гинекологіи,—какъ останавливающее кровотеченіе.

*217. Extractum Hyosciami.

Экстрактъ бѣлены. Bilsenkrautextrakt. Extrait de jusquiame. Extract of Hyosciamus. Extract of hen-bane.

Rp. Foliorum Hyosciami minutim concisorum partem unam 1
Aquae destillatae calidae partes sex..... 6
Aquae destillatae calidae partes tres..... 3
Spiritus Vini rectificatissimi 90% circiter partem unam 1

Экстрактъ бѣлены приготовляется такимъ же образомъ, какъ и Extractum Aconiti № 190. Получается около 16% густаго (2 степени) экстракта бѣлены.

Онъ буръ, растворяется въ водѣ, образуя мутный растворъ. Сохраняется съ предосторожностью (списокъ Б.).

Наиболѣе важными составными частями экстракта бѣлены являются тѣ же самые мидріатическіе алкалоиды: атропинъ, гіосціаминъ, гіосцинъ, которые находятся въ экстрактѣ белладонны.

Опредѣленіе количества алкалоидовъ въ экстрактѣ бѣлены производится по способамъ, описаннымъ при Extractum Aconiti № 190. 1 ccm. $^1/_{100}$-нормальной соляной кислоты соотвѣтствуетъ 0,00289 g. гіосціамина (и атропина + гіосцина).

Примѣненіе. Экстракъ бѣлены употребляется какъ narcoticum, anodinum, antispasticum, antipyreticum и какъ mydriaticum. Его даютъ по 0,02—0,04—0,06 g. черезъ каждые 2 часа или по 0,05—0,075—0,1 g. ежедневно по 3—4 раза. Наружно въ клистирахъ по 0,05—0,1—0,15 g., также въ суппозиторіяхъ, глазныхъ примочкахъ по 0,5—0,8 g. въ 20—30 g. Aquae, въ мазяхъ по 0,5—1,0 на 10 g. жира.

Высшій однократный пріемъ: 2 грана = 0,12 g.
Высшій суточный пріемъ: 10 гранъ = 0,62 g.

218. Extractum Hyoscyami cum Saccharo Lactis.

Экстрактъ бѣлены съ молочнымъ сахаромъ.

Rp. Extracti Hyoscyami partes decem..... 10
Sacchari Lactis pulverati circiter partes duodecim 12

Экстрактъ бѣлены съ молочнымъ сахаромъ приготовляется такимъ же образомъ, какъ и Extractum Aconiti cum Saccharo Lactis № 191.

Отпускается въ двойномъ количествѣ, сравнительно съ обыкновеннымъ экстрактомъ бѣлены.

Сохраняется съ предосторожностью (списокъ Б.).

Высшій однократный пріемъ : 4 грана = 0,24 g.

Высшій суточный пріемъ : 20 гранъ = 1,25 g.

219. Extractum Juniperi.

Roob Juniperi. Succus Juniperi inspissatus. Экстрактъ можжевеловыхъ ягодъ. Wacholdermus. Rob de Jenièvre. Rob of juniper berries.

Rp. Fructuum Juniperi contusorum partem unam... 1
Aquae destillatae ebullientis partes octo..... 8
Aquae destillatae ebullientis partes sex..... 6

Толченыя можжевеловыя ягоды настаиваются, въ продолженіе сутокъ, на 8 ч. кипящей перегнанной воды; потомъ жидкость сливается, остатокъ снова настаивается на 6 ч. кипящей воды въ продолженіе 12 часовъ и выжимается; обѣ жидкости сливаются вмѣстѣ, отстаиваются, процѣживаются и выпариваются до консистенціи густоватаго экстракта (1 степени). Получается около 20% экстракта можжевеловыхъ ягодъ.

Если этотъ экстрактъ приготовляется изъ свѣжихъ, не сушеныхъ можжевеловыхъ ягодъ, то послѣднія превращаются въ кашицеобразную массу, которая настаивается на 4 ч. кипящей перегнанной воды, въ продолженіе 12 часовъ, послѣ чего жидкость выжимается, отстаивается, процѣживается и приготовляется экстрактъ, какъ сказано выше.

Экстрактъ можжевеловыхъ ягодъ имѣетъ бурый цвѣтъ, ароматный запахъ, сладкій и горьковатый вкусъ. Въ водѣ растворяется, образуя мутный растворъ.

Въ водный растворъ (1 : 1) экстракта, предварительно подкисленный соляною кислотою, кладутъ блестящую желѣзную пластинку, которая, по истеченіи $^1/_2$ часа, не должна покрываться слоемъ мѣди.

Приготовленіе и свойства. Способъ приготовленія точно описанъ фармакопеею. Свѣжія ягоды даютъ до 38% экстракта. Выпариваніе нельзя произвести въ мѣдномъ котлѣ и на открытомъ огнѣ, а слѣдуетъ пользоваться водяною банею при умѣренномъ развитіи паровъ. Въ вакуумѣ получается еще болѣе свѣтлый экстрактъ, съ характернымъ ароматическимъ запахомъ можжевеловыхъ ягодъ.

Часто встрѣчаются экстракты, особенно назначенные для торговли, съ пригорѣлымъ запахомъ и вкусомъ. Они, слѣдовательно, были подвергнуты слишкомъ высокой температурѣ. Тоже самое относится къ экстракту, приготовленному изъ ягодъ, служившихъ уже для полученія эѳирнаго можжевеловаго масла. Такой экстрактъ ароматизируется прибавленіемъ эѳирнаго масла. Самый лучшій и ароматическій экстрактъ получается изъ свѣжихъ ягодъ.

Испытаніе. Лучшею гарантіею доброкачественности, этого, какъ и вообще всѣхъ галеновыхъ препаратовъ является приготовленіе въ собственной лабораторіи. Количество содержанія въ немъ масла опредѣляется отгонкою посредствомъ водяныхъ паровъ и собираніемъ въ цилиндрѣ, раздѣленномъ на ccm. Количество полученныхъ ccm. превращается въ граммы по удѣльному вѣсу эѳирнаго можжевеловаго масла.

Предписанное фармакопеею испытаніе имѣетъ цѣлью, опредѣлить присутствіе мѣди, которая можетъ попасть въ экстрактъ изъ аппаратовъ, служившихъ для приготовленія (см. выше).

Составныя части. Фруктоваго сахара 35%, смолы 2%, эѳирнаго масла 0,2% камедистаго вещества 4% и бѣлковинная слизь.

---

220. Extractum Menyanthae.

Extractum Trifolii fibrini s. Menyanthis. Экстрактъ водянаго трилистника. Bitterkleeextrakt. Extrait de trèfle d'eau. Extract of marsh-trefoil.

Rp. Foliorum Menyanthae concisorum partem unam.. 1
Aquae destillatae ebullientis partes sex..... 6
Aquae destillatae ebullientis partes quatuor.... 4

Экстрактъ водянаго трилистника приготовляется такимъ же образомъ, какъ и Extractum Cardui benedicti № 198.

Получается около 25% густаго (2. степени) экстракта трилистника.

Онъ имѣетъ бурый цвѣтъ и даетъ почти прозрачный водный растворъ.

Экстрактъ трилистника содержитъ 15—16% влаги и оставляетъ 11—15% золы, богатой каліевыми солями. (См. также примѣчанія къ № 198).

---

221. Extractum Opii.

Экстрактъ опія. Opiumextrakt. Extrait d'opium. Extrait thébaique. Extract of opium.

Rp. Opii grosse pulverati partes duas..... 2
Aquae destillatae partes decem..... 10
Aquae destillatae partes quinque..... 5

Крупный порошокъ опія настаиваютъ на 10 ч. холодной воды въ продолженіе 24 часовъ, при 15—20° и частомъ взбалтываніи; затѣмъ жидкость выжимаютъ, остатокъ снова настаиваютъ на 5 ч. холодной воды и повторяютъ прежнюю операцію. Оба настоя сливаютъ вмѣстѣ, отстаиваютъ, фильтруютъ и выпариваютъ до консистенціи пилюльной массы, которую высушиваютъ при 40—50° и превращаютъ въ крупный порошокъ (3 степени). Получается около 50% экстракта опія.

Онъ имѣетъ бурый цвѣтъ и даетъ съ водою мутный растворъ. Отъ прибавленія къ послѣднему капли раствора хлорнаго желѣза, происходитъ красное окрашиваніе. При сожиганіи экстракта опія получается около 6% золы.

3 g. испытуемаго экстракта опія растворяютъ въ 42 g. воды, растворъ фильтруютъ и 30 g. этой жидкости взбалтываютъ со смѣсью, состоящею изъ 12 g. 90%-спирта, 10 g. эѳира и 2 g. ѣдкаго амміака и оставляютъ въ продолженіе сутокъ при 15° и частомъ взбалтываніи. Послѣ этого осадокъ морфія собираютъ на фильтрѣ и раза два промываютъ смѣсью, состоящею изъ 2 g. 70%-спирта, 2 g. эѳира и 2 g. воды, послѣ чего фильтръ съ морфіемъ высушиваютъ при 100° и взвѣшиваютъ, при чемъ должно получиться не менѣе 0,34 g. морфія.

Экстрактъ опія сохраняется съ предосторожностью (списокъ Б.).

Приготовленіе. При приготовленіи экстракта опія слѣдуетъ пользоваться исключительно хорошимъ опіемъ, удовлетворяющимъ всѣмъ

требованіямъ фармакопеи, хорошо просушеннымъ, въ видѣ крупнаго порошка. Также придерживаются строго пропорцій, указанныхъ фармакопеею, относительно количества воды, если желаютъ получить препаратъ всегда одинаковаго содержанія и удовлетворительнаго дѣйствія. Въ данномъ случаѣ пропись не имѣетъ въ виду полное извлеченіе опія водою, какъ это предполагается при приготовленіи другихъ экстрактовъ. При обработкѣ въ третій разъ опія съ водою, хотя получилось бы болѣе экстракта, но достоинство послѣдняго понизилось бы значительно, такъ какъ при третьемъ извлеченіи перешли бы въ растворъ преимущественно смолистыя и слизистыя вещества, въ ущербъ процентному содержанію въ экстрактѣ терапевтически дѣйствительныхъ составныхъ частей, по возможности вполнѣ извлеченныхъ первыми двумя операціями.

Температура наливаемой воды и помѣщенія, въ которомъ происходитъ мацерація, не должна превышать 15—20°. При болѣе высокой температурѣ получаются мутные, трудно фильтрующіеся растворы, богатые также недѣйствующими веществами.

Приготовленная холоднымъ путемъ вытяжка содержитъ преимущественно соли морфина и мало наркотина. Послѣ отстаиванія и фильтрованія жидкость немедленно выпаривается до консистенціи сухаго экстракта (см. стр. 705).

Получается около 45 — 53%. Количество морфина должно было быть вдвое выше, чѣмъ въ опіи, но рѣдко оно поднимается выше 17—18%, которые требуетъ фармакопея.

Свойства. Сухой экстрактъ опія очень гигроскопиченъ и по этому сохраняется хорошо просушеннымъ и въ крупныхъ кускахъ въ тщательно закрытыхъ, небольшихъ стекляныхъ баночкахъ. Онъ имѣетъ бурый цвѣтъ и даетъ съ водою мутный растворъ. Въ равномъ количествѣ воды и по прибавленіи нѣсколько капель спирта получается прозрачный растворъ, чѣмъ пользуются при помѣщеніи экстракта опія въ мазяхъ. Вкусъ раствора сильно горькій. Наркотинъ находится въ экстрактѣ въ незначительномъ количествѣ, какъ трудно растворимый въ водѣ.

Экстрактъ опія содержитъ 2—5% влаги и при сожиганіи оставляетъ около 6% золы.

Испытаніе. Для распознаванія экстракта опія фармакопея приводитъ, что отъ прибавленія къ раствору капли раствора хлорнаго желѣза происходитъ красное окрашиваніе. Съ каплею раствора красной кровяной соли получается синій осадокъ.

Количество морфина не должно быть ниже 17%. Оно опредѣляется по указанному выше способу. Подробности и другіе способы см. Opium № 495.

Примѣненіе. Экстрактъ опія назначается по 0,005 — 0,01 — 0,03 — 0,06 *g.*; въ клистирахъ по 0,05 — 0,1 *g.* Фармакопея опредѣляетъ:

Высшій однократный пріемъ въ 2 грана = 0,12 *g.*
Высшій суточный пріемъ въ 6 гранъ = 0,37 *g.*

Не слѣдуетъ упускать изъ виду, что эти цифры имѣютъ значеніе также и для суппозиторій, такъ какъ опій легко всасывается кишкою.

*222. Extractum Pini.

Экстрактъ сосновыхъ листьевъ.

Свѣжіе, не сушеные, игольчатые сосновыя листья, собранныя весною, перегоняютъ съ водою, при чемъ получается эѳирное масло, Oleum Pini Foliorum.

Жидкость изъ куба процѣживаютъ, въ нее же выжимаютъ остатокъ, отстаиваютъ, сливаютъ и выпариваютъ до консистенціи густоватаго экстракта (1 степени). На 100 ч. полученнаго экстракта прибавляютъ одну часть эѳирнаго масла и тщательно смѣшиваютъ.

Экстрактъ сосновыхъ листьевъ имѣетъ зеленовато-бурый цвѣтъ и ароматный запахъ. Съ водою даетъ мутный растворъ.

Сосновый экстрактъ употребляется для ваннъ. Онъ приготовляется обыкновенно въ большихъ размѣрахъ, въ отдѣльныхъ лабораторіяхъ, такъ какъ спросъ на него не такъ великъ, чтобы пачкать имъ перегонный кубъ и холодильникъ, которые потомъ очень трудно очищаются. Отпускается обыкновенно въ стклянкахъ по 1 фунту.

*223. Extractum Ratanhiae.

Экстрактъ ратаніи. Ratanhiaextrakt. Extrait de ratanhia. Extract of ratanhia.

Rp. Radicis Ratanhiae pulveratae partem unam..... 1
Aquae destillatae frigidae partes quatuor..... 4
Aquae destillatae frigidae partes tres..... 3

Крупный порошокъ ратаніи настаиваютъ на 4 ч. холодной воды въ продолженіе 48 часовъ, при обыкновенной температурѣ, и потомъ жидкость выжимаютъ. Выжимки снова настаиваютъ на 3 ч. холодной воды въ продолженіе 24 часовъ и опять выжимаютъ. Оба настоя смѣшиваются, отстаиваются, сливаются съ осадка, процѣживаются и выпариваются въ фарфоровой чашкѣ до консистенціи пилюльной массы, которую затѣмъ высушиваютъ и превращаютъ въ крупный порошокъ (3 степени). Получается около 8% сухаго экстракта ратаніи.

Онъ имѣетъ красно-бурый цвѣтъ и даетъ съ водою мутный растворъ.

Количество получаемаго экстракта зависитъ отъ отношенія, въ которомъ находится кора корня ратаніи къ древесинѣ, содержащей очень мало растворимыхъ веществъ. При приготовленіи тщательно избѣгаютъ употребленіе желѣзныхъ (и вообще металлическихъ) аппаратовъ и приборовъ.

*224. Extractum Rhamni Frangulae.

Экстрактъ крушины. Faulbaumextract. Extrait de Nerprun (Bourdaine). Extract of Frangula.

Rp. Corticis Rhamni Frangulae minutim concisi partem unam..... 1
Aquae destillatae ebullientis partes sex..... 6
Aquae destillatae ebullientis partes tres..... 3

Приготовляется такимъ же образомъ, какъ и Extractum Cardui benedicti, № 198, съ тою лишь разницею, что экстрактъ крушины выпаривается до суха (3 степени). Получается около 12% экстракта крушины.

Онъ имѣетъ бурый цвѣтъ и даетъ мутный водный растворъ -

См. также замѣчанія къ слѣдующему № 225.

225. Extractum Rhamni Frangulae fluidum.

Жидкій экстрактъ крушины. Faulbaum-Fluidextrakt. Extrait fluide de Nerprun (Bourdaine). Fluid Extract of Frangula.

Rp. Corticis Rhamni Frangulae grosse pulverati partes centum..... 100
Spiritus Vini rectificatissimi 90% partes tres 3
Aquae destillatae partes septem..... 7

100 ч. крупнаго порошка крушины извлекаютъ, въ перколаторѣ, смѣсью изъ 3 ч. 90%-спирта и 7 ч. воды, для полученія 80 ч. крѣпкой настойки, послѣ чего содержимое въ перколаторѣ извлекаютъ такою же смѣсью спирта съ водою (3:7) до совершеннаго истощенія порошка, для полученія слабой настойки; послѣднюю выпариваютъ до 20 ч. остатка, который смѣшиваютъ съ 80 ч. крѣпкой настойки, чтобы ровно получилось

100 ч. по вѣсу жидкаго экстракта. См. также Extracta fluida № 188. I.

Жидкій экстрактъ крушины имѣетъ темный буро-красный цвѣтъ. При смѣшеніи 1 ч. экстракта съ 1000 ч. воды получается желтый растворъ, который отъ амміака окрашивается въ темно-красный цвѣтъ, а отъ соляной кислоты въ избыткѣ — въ желтый.

Жидкій экстрактъ крушины употребляется вмѣсто отвара крушинной коры и какъ дешевый суррогатъ жидкаго экстракта Каскары Саграды.

Къ рецепту фармакопеи прибавляемъ слѣдующее: согласно сказанному о Cortex Frangulae на стр. 649 является понятнымъ, что для приготовленія жидкаго экстракта должна служить кора, пролежавшая по крайней мѣрѣ 1 годъ. Для извлеченія 100 ч. коры требуется 8—900 ч. растворителя.

При выпариваніи второй, слабой вытяжки, особенно при этомъ экстрактѣ происходитъ выдѣленіе смолистыхъ частицъ, которыя превращаются въ растворъ непрерывнымъ смѣшиваніемъ и прибавленіемъ по временамъ немного спирта.

Относительно **испытанія** экстракта фармакопея довольствуется, требуя темный буро-красный цвѣтъ экстракта и, для распознаванія, производство выше указаннаго окрашиванія съ амміакомъ въ красный цвѣтъ (см. также Cortex Frangulae стр. 648).

	уд. вѣсъ при 15°	остатка	золы.
По Dieterich'y:	1,055	21,82%	0,66%
„ германскому комментарію:	1,03105	14,65%	0,58%.

Жидкій экстракъ крушины служитъ какъ слабое, но вѣрное слабительное, особенно при привычныхъ запорахъ.

Extractum Rhamni Frangulae fluidum examaratum: 500 g. Cort. Frangulae pulv. и 50 g. Magnesia usta смѣшиваются съ 1000 g. Aq. destillat., оставляются на 12 часовъ, затѣмъ высушиваются въ паровой банѣ при постоянномъ помѣшиваніи, снова превращаются въ порошокъ и просѣиваются. Освобожденная такимъ образомъ отъ горечи крушинная кора употребляется для приготовленія 500 g. жидкаго экстракта по способу I. (Dieterich.)

---

*226. Extractum Rhamni Purshianae fluidum.

Extractum Cascarae Sagradae fluidum. Жидкій экстрактъ американской крушины.

Rp. Corticis Rhamni Purshianae grosse pulverati partes centum 100
Spiritus Vini rectificatissimi 90% partes tres 3
Aquae destillatae partes septem 7

Приготовляется такимъ же образомъ, какъ и Extractum Rhamni Frangulae fluidum № 225.

Экстрактъ американской крушины имѣетъ темно-желто-красный цвѣтъ и очень горькій вкусъ.

E. Dieterich нашелъ уд. вѣсъ экстракта въ 1,082—1,105, сухаго остатка 30,06—32,92% и золы 1,2%.—При смѣшиваніи съ водою экстрактъ мутнѣетъ и выдѣляетъ смолистыя вещества. Употребляется также какъ Extr. fluid. Frangulae и отличается отъ послѣдняго только своею болѣе высокою цѣною.

Изъ него приготовляется Extractum examaratum тѣмъ же способомъ, который описанъ при Extractum Rhamni Frangulae fluidum № 225.

---

227. Extractum Rhei.

Extractum Rhabarberi. Ревенный экстрактъ. Rhabarberextrakt. Extrait de rhubarbe. Extract of rhubarb.

Rp. Rhizomatis Rhei concisi partem unam..... 1
Aquae destillatae frigidae partes quatuor..... 4
Aquae destillatae frigidae partes tres..... 3

Мелко-изрѣзанный ревень настаиваютъ на 4 ч. холодной воды въ продолженіе сутокъ, при обыкновенной температурѣ, послѣ чего массу слегка выжимаютъ. Выжимки снова настаиваютъ на 3 ч. холодной воды въ продолженіе сутокъ и опять выжимаютъ. Оба настоя смѣшиваютъ, отстаиваютъ, сливаютъ, процѣживаютъ и выпариваютъ до консистенціи пилюльной массы, которую высушиваютъ и превращаютъ въ крупный порошокъ (3 степени). Получается около 35% сухаго ревеннаго экстракта.

Онъ имѣетъ темно-бурый цвѣтъ и даетъ съ водою мутный растворъ.

Приготовленіе. Такъ какъ ревенный корень содержитъ очень много слизи, то экстрактъ приготовляется изъ изрѣзаннаго и освобожденнаго отъ порошка корня. Легче всего получаются прозрачныя вытяжки, если поступаютъ такъ, какъ описано при Extractum Gentianae, стр. 754. Если возможно, то пользуются для выпариванія вакуумъ-аппаратомъ, потому что въ паровой банѣ получается болѣе темный препаратъ. Ревенный экстрактъ очень гигроскопиченъ и по этому тщательно высушивается, прежде чѣмъ помѣщается въ банки (см. Extracta sicca, стр. 705). Онъ укладывается лучше всего въ небольшія, широкогорлыя банки, хорошо закупориваемыя. Получается около 36—42%. Количество влаги составляетъ 2—5%; при сожиганіи получается около 4—5% золы.

Ревенный экстрактъ въ крупныхъ кускахъ имѣетъ темно-бурый цвѣтъ, при растираніи такихъ кусковъ получается желтовато-бурый порошокъ. Съ водою онъ даетъ мутный растворъ, при прибавленіи ѣдкаго амміака къ послѣднему получается красная жидкость, изъ которой соляная кислота выдѣляетъ хризофановую кислоту въ видѣ желтыхъ хлопьевъ.

Составныя части ревеннаго экстракта слѣдующія: хризофановая кислота, смолистыя вещества ревеня, ревенно-дубильная кислота, въ немъ должны отсутствовать крахмалъ и слизь.

228. Extractum Rhei compositum.

Extractum catholicum s. panchymagogum. Сложный ревенный экстрактъ. Zusammengesetztes Rhabarberextrakt. Extrait catholique ou panchymagogue. Compound Extract of rhubarb.

Rp. Extracti Rhei partes sex 6
Extracti Aloës partes duas 2
Resinae Jalapae partem unam 1
Saponis medicati partem unam 1
Spiritus Vini rectificatissimi 90% sufficientem quantitatem.

Ревенный и сабурный экстракты, ялапная смола и врачебное мыло тщательно смѣшиваются между собою, потомъ масса смачивается достаточнымъ количествомъ 90%-спирта и превращается, выпариваніемъ въ водяной банѣ, въ сухой экстрактъ (3 степени), который растирается въ крупный порошокъ.

Сложный ревенный экстрактъ имѣетъ темно-бурый цвѣтъ и растворяется въ водѣ, образуя буро-желтый, мутный растворъ.

Смѣсь экстрактовъ, содержащая въ прошлое время до 20 различныхъ веществъ, носила тогда названіе „Extractum Colocynthidis compositum“. Нашею фармакопеею сдѣлано изъ этой смѣси два различныхъ препарата. Къ этому древнему сложному экстракту относятся также и синонимы Extr. catholicum (экстрактъ, соединяющій дѣйствіе всѣхъ экстрактовъ) и Extr. panchymagogum (экстрактъ, удаляющій всѣ жидкости).—Сложный ревенный экстрактъ очень гигроскопиченъ и передъ наполненіемъ въ банки тщательно просушивается на пергаментной бумагѣ (см. Extracta sicca стр. 705). Онъ лучше держится въ кускахъ, нежели растертый въ порошокъ.

229. Extractum Secalis cornuti.

Ergotinum impurum Bonjeani. Extractum haemostaticum. Экстрактъ спорыньи. Mutterkornextrakt. Extrait d'ergot. Extrait de seigle ergoté. Extract of ergot.

Rp. Secalis cornuti grosse pulverati partes duas ... 2
Aquae destillatae partes quatuor..... 4
Aquae destillatae partes quatuor..... 4
Spiritus Vini rectificati 70% partem unam..... 1

Крупный порошокъ спорыньи настаивается на 4 ч. воды въ продолженіе 6 часовъ, при 15—20° и частомъ взбалтываніи, послѣ чего жидкость выжимаютъ, остатокъ снова настаиваютъ на 4 ч. воды и повторяютъ прежнюю операцію. Затѣмъ обѣ жидкости сливаютъ вмѣстѣ, процѣживаютъ и выпариваютъ до остатка одной части. Этотъ остывшій жидкій экстрактъ смѣшиваютъ съ 1 ч. 70%-спирта, оставляютъ въ продолженіе 3 дней при частомъ взбалтываніи, фильтруютъ и выпариваютъ до консистенціи густаго экстракта (2 степени). Получается около 15% экстракта спорыньи.

Онъ имѣетъ красно-бурый цвѣтъ и даетъ съ водою прозрачную жидкость кислой реакціи. При нагрѣваніи экстракта съ растворомъ ѣдкаго натра выдѣляется запахъ триметиламина.

Сохраняется съ предосторожностью (списокъ Б.).

Высшій однократный пріемъ : 5 гранъ = 0,31 g.
Высшій суточный пріемъ : 15 гранъ = 0,93 g.

Въ основу прописи фармакопеи положенъ способъ Bonjean'a (съ 1842 г.), по которому спорынью извлекали водою, выпаривали вытяжку и концентрированный растворъ очищали спиртомъ. Впрочемъ, пропись фармакопеи основывается менѣе на теоретическихъ соображеніяхъ, чѣмъ на наблюденіяхъ практическихъ. Намъ извѣстно, что изъ спорыньи извлекается водою цѣлый рядъ дѣйствующихъ составныхъ частей, пока еще очень мало изслѣдованныхъ. Концентрированныя водныя вытяжки смѣшиваются затѣмъ со спиртомъ, для удаленія изъ экстракта извѣстныхъ, нерастворимыхъ въ спиртѣ, веществъ, какъ напр. неорганическихъ солей, и такъ наз. склеромуцина.

Опредѣлить, какія именно составныя части спорыньи находятся въ экстрактѣ, является тѣмъ болѣе затруднительнымъ, такъ какъ уже было сказано, что въ этомъ отношеніи еще много осталось невыясненнаго для самой спорыньи, не говоря уже о легко разлагаемомъ экстрактѣ. Но можно утверждать, не впадая, при этомъ, въ грубую ошибку, что экстрактъ спорыньи фармакопеи содержитъ какъ существенную составную часть алкалоиды спорыньи (корнутинъ), затѣмъ эрготиновую кислоту и, можетъ быть, въ небольшомъ количествѣ сфацелиновую

кислоту. По мнѣнію Kobert'a, въ данное время лучшаго знатока спорыньи, экстрактъ спорыньи принадлежитъ къ тѣмъ препаратамъ, дѣйствіе которыхъ опредѣляется не химическимъ, а физіологическимъ путемъ. Опредѣленнаго препарата спорыньи съ достовѣрнымъ и немѣняющимся дѣйствіемъ пока еще не имѣется, тщательно и ежегодно свѣже приготовленный экстрактъ спорыньи заслуживаетъ по Kobert'y предпочтеніе между всѣми другими препаратами спорыньи. См. также Secale cornutum.

При приготовленіи экстракта надо постоянно имѣть въ виду, что вытяжки спорыньи очень быстро подвергаются порчѣ или разностороннимъ процессамъ разложенія. По этому обливаютъ спорынью водою въ первый разъ вечеромъ, часто взбалтываютъ и на другое утро выжимаютъ, такъ чтобы къ полудню можно было получить вторую вытяжку и сейчасъ же начинать выпариваніе. Для настаиванія пользуются стклянками, для выпариванія — фарфоровыми чашками. Получается около 15—18% экстракта.

Экстрактъ спорыньи не можетъ замѣнить спорынью, относительно дѣйствія послѣдней, какъ средства для усиленія послѣдовательныхъ потугъ. Онъ назначается внутрь или подкожно при кровотеченіяхъ изъ внутреннихъ органовъ. Дѣйствіе экстракта, впрочемъ, со временемъ сохраненія значительно уменьшается.

Экстрактъ спорыньи содержитъ 16—24% влаги и оставляетъ 8—11% золы, богатой каліемъ. — Для распознаванія экстракта спорыньи фармакопея приводитъ выдѣленіе запаха триметиламина при нагрѣваніи экстракта съ растворомъ ѣдкаго натра (отъ холина).

О дѣйствіи различныхъ экстрактовъ спорыньи, приготовленныхъ какъ спеціальныя средства: Ergotinum Bombelon, Ergotinum Denzel и т. д. мнѣнія спеціалистовъ значительно расходятся.

Extractum Secalis cornuti cornutino-sphazelinicum, представляетъ по Kobert'y экстрактъ спорыньи, содержащій всѣ дѣйствующія начала спорыньи, особенно корнутинъ и сфацелиновую кислоту, существованіе которыхъ въ оффицинальномъ экстрактѣ подвергается сомнѣнію. Для приготовленія этого экстракта освобождаютъ измельченную спорынью отъ (приблизительно 20%) находящагося въ ней жира, извлеченіемъ нефтянымъ эѳиромъ, затѣмъ извлекаютъ спиртомъ и вытяжку выпариваютъ до такой консистенціи, чтобы 1 ч. жидкаго экстракта соотвѣтствовала 15 ч. спорыньи. И этотъ, въ водѣ почти нерастворимый, препаратъ также быстро разлагается, какъ и всѣ препараты спорыньи.

---

230. Extractum Secalis cornuti fluidum.

Жидкій экстрактъ спорыньи. Mutterkorn-Fluidextrakt. Extrait fluide de seigle ergoté. Fluid Extract of ergot.

Rp. Secalis cornuti grosse pulverati partes centum 100
Spiritus Vini rectificatissimi 90% partes duas 2
Aquae destillatae partes octo 8
Acidi hydrochlorati diluti partes sex..... 6

100 ч. порошка спорыньи извлекаютъ въ перколаторѣ достаточнымъ количествомъ смѣси изъ 2 ч. 90%-спирта и 8 ч.

воды, для полученія 80 ч. крѣпкой настойки, послѣ чего содержимое въ перколаторѣ продолжаютъ извлекать такою же смѣсью спирта съ водою (2 : 8) до совершеннаго истощенія порошка спорыньи, для полученія слабой настойки. Къ этой послѣдней прибавляютъ 6 ч. разведенной соляной кислоты—8,2% и жидкость выпариваютъ до 20 ч. остатка, который смѣшиваютъ съ 80 ч. крѣпкой настойки, чтобы получилось ровно 100 ч. по вѣсу жидкаго экстракта спорыньи. См. Extracta fluida, № 188, I.

Онъ прозраченъ, имѣетъ красно-бурый цвѣтъ и кислую реакцію. При выпариваніи этого экстракта до-суха получается около 15% остатка, а при сожиганіи—около 1,5% золы.

Сохраняется съ предосторожностью (списокъ Б.).

Высшій однократный пріемъ : 12 грана = 0,75 g.
Высшій суточный пріемъ : 60 гранъ = 3,75 g.

Не слѣдуетъ забывать, что соляная кислота прибавляется къ второй, слабой настойкѣ, а не прямо къ порошку спорыньи. Прибавленіе кислоты имѣетъ по всей вѣроятности цѣлью, препятствовать измѣненію вытяжки, можетъ быть, она должна задерживать выдѣленіе въ экстрактѣ трудно растворимыхъ солей дѣйствующихъ основаній спорыньи (корнутина и пр.). На какихъ теоретическихъ соображеніяхъ основано это прибавленіе соляной кислоты и на сколько оно въ состояніи исполнить подобное предположеніе, пока трудно сказать съ достовѣрностью. См. также Extr. Secalis cornuti и Secale cornutum.

При тщательной работѣ требуется на 100 ч. спорыньи приблизительно 450 ч. растворителя.

Относительно свойствъ жидкаго экстракта спорыньи фармакопея говоритъ, что онъ долженъ быть прозрачнымъ, имѣть красно-бурый цвѣтъ и кислую реакцію.

	уд. вѣсъ при 15°	остатка	золы.
По Dieterich'y:	1,0525	18,02%	2,28%
„ германскому комментарію:	1,0352	13,24%	2,10%
„ фармакопеѣ:	—	около 15%	около 1,5%.

231. Extractum Strychni spirituosum.

Extractum Nucum vomicarum spirituosum. Спиртный экстрактъ чилибухи. Brechnussextract. Krähenaugenextrakt. Extrait de noix vomique. Extract of nux vomica.

Rp. Seminum Strychni grosse pulveratorum partes duas 2
Spiritus Vini rectificati 70% partes quatuor..... 4
Spiritus Vini rectificati 70% partes tres..... 3

Крупный порошокъ чилибухи настаивается на 4 ч. 70%-спирта въ продолженіе 48 ч. при 40° и при частомъ взбалтываніи. Потомъ масса выжимается, выжимки снова настаиваются на 3 ч. 70%-спирта и повторяется прежняя операція. Обѣ настойки смѣшиваются, жидкость отстаивается, процѣживается сквозь пропускную бумагу, часть спирта перегоняется и остатокъ выпаривается до консистенціи пилюльной массы, которая затѣмъ высушивается и превращается въ крупный порошокъ (3 степени). Получается около 6% сухаго спиртнаго экстракта чилибухи.

Онъ имѣетъ бурый цвѣтъ и растворяется въ водѣ, образуя мутный растворъ. Содержитъ отъ 10—12% стрихнина и бруцина.

Сохраняется съ предосторожностью (списокъ Б.).

Высшій однократный пріемъ : $^3/_4$ грана = 0,04 g.
Высшій суточный пріемъ : 3 грана = 0,18 g.

Примѣчаніе. Для удаленія жирнаго масла, порошокъ чилибухи предварительно настаивается на чистомъ бензинѣ, послѣ чего порошокъ въ теплѣ высушивается.

При приготовленіи экстракта чилибухи по способу фармакопеи слѣдуетъ обратить вниманіе на то, чтобы температура, при которой производится извлеченіе матеріала, не превышала 40°, а также не слѣдуетъ сильно выжимать остатки. Какъ въ одномъ, такъ и въ другомъ случаѣ очень легко попадаетъ въ экстрактъ много жирнаго масла, вслѣдствіе чего получить его въ сухомъ видѣ удается лишь съ большими затрудненіями. Смѣшанныя вытяжки отстаиваютъ 2 дня, фильтруютъ и выпариваютъ фильтратъ, какъ описано при Extracta sicca, на стр. 705, до консистенціи сухаго экстракта. Послѣдній тщательно высушивается и сохраняется въ небольшихъ, плотно закупориваемыхъ стеклянныхъ баночкахъ.

Если желаютъ получить экстрактъ, свободный отъ жирнаго масла, то извлекаютъ порошкованную чилибуху сперва настаиваніемъ въ продолженіе 2 дней на равномъ количествѣ бензина (въ которомъ алкалоиды чилибухи не растворяются), выжимаютъ сильно и разсыпаютъ порошокъ тонкимъ слоемъ для просушиванія. Приготовленный изъ обезжиренной чилибухи экстрактъ менѣе гигростопиченъ и сохраняется превосходно. Онъ немого свѣтлѣе оффициальнаго экстракта.

Свойства. Экстрактъ чилибухи имѣетъ бурый цвѣтъ и даетъ съ водою мутный растворъ. Онъ содержитъ 0,5—2% влаги и оставляетъ 2,5—3,5% золы.

Испытаніе. При опредѣленіи количества алкалоидовъ въ экстрактѣ чилибулихи поступаютъ такимъ же образомъ, какъ описано при Extractum Aconiti. 1 ccm. $^1/_{10}$-нормальной соляной кислоты соотвѣтствуетъ = 0,0364 g. алкалоидовъ чилибухи (стрихнина и бруцина), при

чемъ предполагается, что стрихнинъ (частичный вѣсъ = 3,34) и бруцин (частичный вѣсъ = 3,94) въ экстрактѣ находятся въ одинаковомъ количествѣ. Экстрактъ чилибухи долженъ содержать по фармакопеѣ от 10 — 12% алкалоидовъ, но на самомъ дѣлѣ въ немъ часто встрѣчается больше, иногда до 20%.

Идентичность экстракта устанавливается тѣмъ, что растворъ, служащій для титрованія, смѣшиваютъ съ растворомъ ѣдкаго натра до щелочной реакціи, затѣмъ вытряхиваютъ эѳиромъ. Остатокъ послѣ выпариванія эѳирнаго раствора растворяютъ въ небольшомъ количествѣ воды, подкисленной азотною кислотою и прибавляютъ немного раствора двухромокаліевой соли: выдѣляются красновато-желтые кристаллики, которые, при смѣшиваніи съ сѣрною кислотою, принимаютъ сине-фіолетовое окрашиваніе, скоро исчезающее.

Extractum Strychni spirituosum фармакопеи значительно богаче алкалоидами, чѣмъ употребляемый раньше Extract. Strychni aquosum; по этому нельзя одинъ экстрактъ замѣнить другимъ.

---

*232. Extractum Strychni spirituosum cum Saccharo Lactis.

Extractum Nucum vomicarum cum Saccharo Lactis. Спиртный экстрактъ чилибухи съ молочнымъ сахаромъ.

Rp. Extracti Strychni spirituosi partes decem 10
Sacchari Lactis pulverati circiter partes duodecim 12

Спиртный экстрактъ чилибухи съ молочнымъ сахаромъ приготовляется такимъ же образомъ, какъ и Extractum Aconiti cum Saccharo Lactis № 191.

Отпускается въ двойномъ количествѣ, сравнительно съ спиртнымъ экстрактомъ чилибухи.

Сохраняется съ предосторожностью (списокъ Б.).

Высшій однократный пріемъ : $1^1/_2$ грана = 0,12 g.
Высшій суточный пріемъ : 6 гранъ = 0,36 g.

---

233. Extractum Taraxaci.

Экстрактъ одуванчика. Löwenzahnextrakt. Extrait de pissenlit. Extract of dandelion.

Rp. Radicis cum Herba Taraxaci siccatae et concisae partem unam..... 1
Aquae destillatae frigidae partes quinque..... 5
Aquae destillatae frigidae partes quinque..... 5

Свѣжесобранное весною и высушенное растеніе (корень и листья) изрѣзываютъ и настаиваютъ на 5 ч. воды при 15—20° въ продолженіе 48 часовъ, иногда помѣшивая. Затѣмъ масса выжимается, остатокъ снова настаивается на 5 ч. воды въ продолженіе 12 часовъ и выжимается.

Оба настоя смѣшиваются, нагрѣваются до кипѣнія, потомъ жидкость отстаивается, сливается и выпаривается до остатка 2 частей. Этотъ остатокъ растворяется въ холодной водѣ, жидкость фильтруется и выпаривается до консистенціи густаго экстракта (2 степени). Получается около 25% экстракта одуванчика.

Онъ имѣетъ бурый цвѣтъ и даетъ съ водою почти прозрачный растворъ.

Всѣ операціи съ жидкими вытяжками производятся возможно скоро, потому что вслѣдствіе содержанія въ нихъ сахара очень скоро появляются процессы броженій. — Приготовленный по выше описанному способу экстрактъ одуванчика дѣлается со временемъ зернистымъ, вслѣдствіе выдѣленія растительныхъ солей и даетъ съ водою мутный растворъ. Онъ содержитъ 18—20% золы.

*234. Extractum Taraxaci liquidum.

Mellago Taraxaci. Жидкій экстрактъ одуванчика.

Rp. Extracti Taraxaci partes tres 3
Aquae destillatae partem unam 1
Misceantur.

Приготовляется ex tempore.

*235. Extractum Valerianae.

Валеріановый экстрактъ. Baldrianextrakt. Extrait de valériane. Extract of valerian.

Rp. Rhizomatis Valerianae grosse pulverati partes duas 2
Spiritus Vini rectificati 70% partes octo 8
Spiritus Vini rectificati 70% partes tres 3
Aquae desillatae partes tres 3

Порошокъ валеріаны настаивается на 8 ч. 70%-спирта въ продолженіе 3 дней, при частомъ взбалтываніи. Потомъ настойку сливаютъ, остатокъ выжимаютъ, снова настаиваютъ на смѣси

3 ч. 70%-спирта и 3 ч. воды и повторяютъ прежнюю операцію. Обѣ настойки сливаются вмѣстѣ, процѣживаются, часть спирта перегоняется и остатокъ выпаривается до консистенціи густаго экстракта (2 степени). Получается около 20% валеріаннаго экстракта.

Онъ имѣетъ бурый цвѣтъ и даетъ съ водою мутный растворъ.

Собираніе спирта посредствомъ отгонки оказывается выгоднымъ лишь при болѣе значительномъ количествѣ, такъ какъ не имѣется расчета пачкать аппаратъ сильно пахучимъ экстрактомъ изъ за мелочи.

По E. Dieterich'y валеріанный экстрактъ содержитъ 20,90% влаги и 8,9% золы.

---

*236. Ferro-Kalium tartaricum.

Ferro-Kali tartaricum crudum pro balneo. Kali tartaricum ferratum. Tartarus martiatus s. ferratus crudus. Loco **Globulorum martialium. Виннокаліевая соль съ винножелѣзною солью. Eisenweinstein. Tartrate de fer et de potasse. Tartarated Iron.**

Rp. Ferri pulverati partem unam 1
Kalii bitartarici depurati pulverati partes quinque 5
Aquae communis sufficientem quantitatem.

Порошокъ желѣза смѣшиваютъ въ глиняной чашкѣ съ порошкомъ очищеннаго виннаго камня; къ смѣси прибавляютъ столько воды, чтобы образовалась кашица, которую подогрѣваютъ въ водяной банѣ въ продолженіе недѣли, по временамъ доливая водою. Всю массу часто помѣшиваютъ деревянною лопаткою. Когда масса сдѣлается однообразною, чернаго цвѣта, будетъ почти растворяться въ водѣ, окрашивая растворъ въ зеленовато-черный цвѣтъ и притомъ безъ осадка желѣза, тогда массу высушиваютъ въ тепломъ мѣстѣ и превращаютъ въ порошокъ. Одна часть желѣза и 5 ч. виннаго камня даютъ около 6,5 ч. препарата.

Исторія. Препаратъ виннаго камня съ желѣзомъ приготовлялъ уже въ начал[illegible] 17 столѣтія Angelus Sala подъ названіемъ Tartarus chalybeatus.

Приготовленіе. Въ общемъ придерживаются способа фармакопе[illegible] но обращаютъ вниманіе на слѣдующее: температура не должна бы[illegible] слишкомъ высокою, даже выше 50° С. задерживается въ значительно[illegible] степени превращеніе образовавшейся первоначально закиси желѣза в[illegible] окись; по этому температура водяной бани, требуемая фармакопеею[illegible] окажется въ большинствѣ случаевъ не совсѣмъ подходящею. Желѣзны[illegible] сосуды также препятствуютъ окисленію закиси въ окись желѣза, въ вид[illegible] чего избѣгаютъ употребленіе какъ желѣзной посуды, такъ и желѣзнаг[illegible] шпаделя для помѣшиванія.

При дѣйствіи виннаго камня на порошокъ желѣза, въ присутствіи воды, образуется сперва, при выдѣленіи водорода, бѣлая, зернистая, трудно растворимая въ водѣ, масса, состоящая главнымъ образомъ изъ виннокаліевой соли съ винно-желѣзистою (закиси) солью $[C_4H_4KO_6]_2Fe$. Подъ дѣйствіемъ атмосфернаго воздуха, которое облегчается частымъ помѣшиваніемъ и нагрѣваніемъ, выше указанная соль превращается въ буро-черную, легко растворимую виннокаліевую соль съ винножелѣзною (окись) солью $C_4H_4K(FeO)O_6$. На 1 атомъ желѣза (= 56) требуются 2 частицы виннаго камня (2 + 176 = 376), слѣдовательно на 1 вѣсовую часть желѣза = 6,7 вѣсовыхъ частей послѣдняго; назначенныхъ фармакопеею 5 ч. виннаго камня, слѣдовательно, далеко не достаточно для растворенія всего количества желѣза и по этому въ массѣ всегда оказывается избытокъ металлическаго желѣза.

Свойства. Препаратъ имѣетъ видъ чернаго порошка, зеленовато-чернаго цвѣта, который со временемъ превращается въ буро-черный. Большая часть его растворяется въ водѣ, образуя мутный, зеленовато-бурый растворъ. Онъ состоитъ, главнымъ образомъ, изъ виннокаліевой соли съ винножелѣзной солью, къ которой примѣшаны различныя количества виннокаліевой соли съ винножелѣзистою солью, окись-закись желѣза Fe_3O_4, металлическое желѣзо (оба послѣднихъ потому, что предписанное количество виннаго камня не въ состояніи, растворять все желѣзо), основныя винно-желѣзныя соли и винно-каліевая соль (изъ виннаго камня).

Для распознаванія пользуются тѣмъ, что къ сильно разбавленному раствору препарата (1 : 1000), подкисленному соляною кислотою, прибавляютъ отдѣльно растворы кровяной соли (желтой и красной), которые производятъ синіе осадки.

Сохраненіе. Такъ какъ препаратъ немного гигроскопиченъ, то его сохраняютъ въ хорошо закупоренныхъ стекляныхъ или глиняныхъ банкахъ, завязанныхъ пергаментною бумагою.

Примѣненіе. Препаратъ употребляется для приготовленія такъ наз. желѣзныхъ ваннъ: 30 — 90 g. растворяютъ въ кипящей водѣ и выливаютъ въ ванну. Раньше, и теперь еще иногда, служатъ для той же цѣли шарики (Globuli martiales), вѣсомъ по 30 g., приготовленные изъ порошка при помощи раствора камеди и сахара.

237. Ferrum aceticum solutum.

Liquor s. Solutio Ferri acetici. Acetas ferricus solutus. Растворъ уксусножелѣзной соли. Eisenacetatlösung. Essigsaure Eisenflüssigkeit. Acétate de peroxyde de fer. Acétate ferrique. Vinaigre martial. Vinaigre chalybé. Solution of Acetate of iron. Solution of Ferric Acetate.

Rp. Ferri sesquichlorati soluti partes quinque 5
Aquae destillatae partes viginti quinque 25
Ammonii caustici soluti circiter partes quinque . 5
Aquae destillatae partes centum 100
Acidi acetici circiter partes quatuor 4

5 ч. раствора хлорнаго желѣза разбавляютъ 25 ч. воды, затѣмъ этотъ растворъ вливаютъ въ смѣсь 5 ч. ѣдкаго амміака съ 100 ч. воды, при постоянномъ помѣшиваніи, но такъ, чтобы жидкость осталась щелочною. Затѣмъ осадокъ водной окиси желѣза промываютъ холодною водою, сильно выжимаютъ, кладутъ въ стклянку, содержащую 4 ч. уксусной кислоты въ 30%, сильно взбалтываютъ и оставляютъ въ прохладномъ мѣстѣ на нѣсколько дней, до совершеннаго растворенія водной окиси желѣза. Наконецъ, къ профильтрованному раствору прибавляютъ воды столько, чтобы получилась жидкость, уд. вѣса 1,087—1,091.

Исторія. Приготовленіе раствора уксусножелѣзной соли было сообщено въ 1801 г. Klaproth'омъ, способъ котораго былъ принятъ фармакопеями и съ небольшими измѣненіями перешолъ и въ фармакопею россійскую. Условія, причиняющія. добровольное разложеніе препарата и способы полученія хорошаго продукта, были изучены Hager'омъ въ 1863 г. Введеніе раствора уксусножелѣзной соли въ медицину произошло Carmichaël'емъ, Ruspini и Rusto'омъ.

Приготовленіе. Указанія въ фармакопеѣ настолько подробны, что немного остается къ нимъ прибавить. Чтобы получить по рецепту фармакопеи хорошій препаратъ, слѣдуетъ обратить особое вниманіе на нижеприведенныя обстоятельства.

При осажденіи водной окиси желѣза слѣдуетъ тщательно избѣгать образованія хлорокиси желѣза, потому что въ присутствіи послѣдней препаратъ очень легко и скоро разлагается. Затѣмъ, осажденіе производятъ при возможно низкой температурѣ, осадокъ промываютъ возможно скоро, защищая его отъ дѣйствія свѣта, чтобы препятствовать превращенію нормальной водной окиси (гидрокиси) желѣза $Fe_2(OH)_6$ въ другіе гидраты, содержащіе меньше воды ($Fe_2O_3H_4$ или $Fe_2O_4H_2$). — Промываніе имѣетъ цѣлью полное и совершенное удаленіе образовавшагося хлористаго аммонія, потому что присутствіе послѣдняго также уменьшаетъ прочность готоваго препарата. Выжиманіе осадка производятъ въ достаточной степени для того, чтобы готовый препаратъ обладалъ необходимымъ удѣльнымъ вѣсомъ. Наконецъ и растореніе гидрокиси желѣза въ уксусной кислотѣ совершаютъ при невысокой температурѣ и въ темномъ мѣстѣ, ибо два послѣднихъ фактора поддерживаютъ образованіе нерастворимыхъ основныхъ уксусножелѣзныхъ соединеній. Поступаютъ по этому слѣдующимъ образомъ:

Растворъ хлорнаго желѣза разбавляютъ, прежде всего, 5-нымъ количествомъ воды и вливаютъ его, при постоянномъ помѣшиваніи, въ растворъ ѣдкаго амміака, предварительно разбавленный 20 ч. холодной перегнанной воды. Небезполезнымъ оказывается, поддерживать въ жидкости низкую температуру, помѣщеніемъ въ нее нѣсколько кусочковъ льда.

Разбавленіе передъ осажденіемъ растворовъ хлорнаго желѣза и ѣдкаго амміака, имѣетъ основаніе. Если амміачный растворъ слишкомъ концентрированъ, то въ тѣхъ мѣстахъ, гдѣ происходитъ прикосновеніе его съ растворомъ желѣза, является мѣстное повышеніе температуры, способствующее образованію трудно растворимыхъ гидрокисей желѣза, бѣдныхъ водою. Затѣмъ растворъ желѣза вливаютъ въ амміакъ, но не наоборотъ, чтобы желѣзо всегда находило избытокъ амміака, чѣмъ препятствуютъ образованію хлорокисей желѣза. Въ концѣ реакціи убѣждаются въ томъ, что жидкость имѣетъ щелочную реакцію.

Осадку даютъ выдѣлиться, сливаютъ прозрачную жидкость, обливаютъ осадокъ новою порціею холодной перегнанной воды и сливаютъ вновь послѣ осажденія. Теперь

осадокъ помѣщаютъ на намоченную перегнанною водою полотняную, довольно объемистую и не очень жидкую колаторку, жидкости даютъ стечь, смѣшиваютъ еще разъ въ горшкѣ, въ которомъ было произведено осажденіе, новою порціею холодной перегнанной воды, помѣщаютъ опять на колаторку и промываютъ холодною перегнанною водою до тѣхъ поръ, пока стекающая жидкость болѣе не дастъ ни малѣйшей мути съ азотносеребряною солью, слѣдовательно, до совершеннаго удаленія хлористаго аммонія. Послѣ стеченія жидкости складываютъ колаторку обычнымъ способомъ, заворачивая углы, завертываютъ въ листъ пропускной бумаги и помѣщаютъ въ прессъ. Сперва натягиваютъ винтъ лишь осторожно и постепенно, усиливая давленіе черезъ каждыя 10 минутъ, чтобы вода имѣла достаточно времени, выступить изъ остатка. Наконецъ доходятъ до наиболѣе сильнаго давленія. Для выжиманія осадка изъ 1000 g. раствора хлорнаго желѣза требуется около 4 — 5 часовъ времени. Послѣ этого оказывается гидрокись желѣза лишенною всей лишней воды и образуетъ приблизительно половину вѣса взятаго для обработки раствора хлорнаго желѣза. Всѣ описанныя операціи, равно какъ и слѣдующія, производятся въ мѣстѣ, по возможности защищенномъ отъ яркаго дневнаго свѣта.

Выжатая гидрокись желѣза разламывается на небольшіе кусочки деревяннымъ или роговымъ шпаделемъ, но не желѣзнымъ, помѣщается въ стклянку и обливается предписаннымъ количествомъ уксусной кислоты уд. в. 1,041. Стклянку оставляютъ въ темномъ, прохладномъ мѣстѣ, иногда слегка взбалтывая. Черезъ 36 — 48 часовъ растворяется все количество гидрокиси желѣза.

За исключеніемъ присутствія нѣсколькихъ волоконъ изъ колаторки, жидкость окажется совершенно чистою. Ее процѣживаютъ сквозь чистую, промытую перегнанною водою полотняную колоторку и промываютъ послѣднюю небольшимъ количествомъ перегнанной воды, собирая послѣднюю отдѣльно, чтобы ею пользоваться, въ случаѣ надобности, для разбавленія препарата. Въ описанномъ случаѣ требуется разбавленіе колатуры до двойнаго вѣса взятаго для работы раствора хлорнаго желѣза, содержащаго 10% желѣза, при чемъ и получится уд. вѣсъ 1,087 — 1,091.

Химія. Извѣстны 1 нейтральная и 2 основная уксусножелѣзныя соли:

$Fe_2(CH_3CO_2)_6$	$Fe_2(OH)_2(CH_3CO_2)_4$	$Fe_2(OH)_4(CH_3CO_2)_2$
нормальная уксусножелѣзная соль	основная $^2/_3$ уксусножелѣзная соль	основная $^1/_3$-уксусножелѣзная соль.

1) Нормальная (или нейтральная) уксусножелѣзная соль $Fe_2(CH_3CO_2)_6$ получается растворенiемъ свѣжеосажденной гидрокиси желѣза $Fe_2(OH)_6$ въ соотвѣтствующемъ количествѣ уксусной кислоты.

$$Fe_2(OH)_6 + 6\,CH_3CO_2H = 6\,H_2O + Fe_2(CH_3CO_2)_6.$$

Послѣ выпариванія при низкой температурѣ, нормальная соль остается въ видѣ буро-черной, растворимой въ водѣ и спиртѣ массы. При выпариваніи при болѣе высокой температурѣ образуются нерастворимыя основныя уксусножелѣзныя соли различнаго состава. Нормальная уксусножелѣзная соль еще мало извѣстна.

2) Основная $^2/_3$-уксусножелѣзная соль $Fe_2(CH_3CO_2)_4(OH)_2$ также получается при растворенiи свѣжеосажденной гидрокиси желѣза въ соотвѣтствующемъ количествѣ уксусной кислоты.

$$Fe_2(OH)_6 + 4(CH_3CO_2H) = 4\,H_2O + Fe_2(CH_3CO_2)_4(OH)_2.$$

Остается послѣ выпариванія этого раствора, при низкой температурѣ, въ видѣ красно-бураго, аморфнаго порошка, растворимаго въ водѣ и спиртѣ красно-бурымъ цвѣтомъ; въ растворѣ, однако, скоро образуются осадки. При нагрѣваніи она теряетъ уксусную кислоту и превращается въ нерастворимыя, болѣе основныя, уксусножелѣзныя соли.

3) Основная $^1/_3$-уксусожелѣзная соль $Fe_2(CH_3CO_2)_2(OH)_4$ получается при нагрѣваніи или выпариваніи двухъ предыдущихъ; она выдѣляется также въ видѣ нерастворимаго, краснаго осадка при нагрѣваніи до кипѣнія нейтральныхъ солей окиси желѣза съ уксуснокислыми солями (напр. уксуснонатріевою солью). Аморфный, нерастворимый въ водѣ осадокъ.

Растворъ уксусножелѣзной соли фармакопеи содержитъ, какъ главнѣйшую составную часть, приведенную подъ 2) основную $^2/_3$-уксусножелѣзную соль. Химическій процессъ, происходящій при приготовленіи, объясняется слѣдующими уравненіями. Сперва по-

лучается изъ растворовъ хлорнаго желѣза и ѣдкаго аммiака хлористый аммоній и гидратъ желѣза:

$$\underset{\text{хлорное желѣзо}=432}{Fe_2Cl_6} + \underset{\text{аммiакъ}\ 6\times17=102}{6NH_3} + 6H_2O = \underset{\text{хлористый аммоній}}{6NH_4Cl} + \underset{\text{гидратъ желѣза}=214}{Fe_2(OH)_6}$$

5 ч. раствора хлорнаго желѣза, употребляемыя по фармакопеѣ для осажденія, содержатъ 1,45 ч. соединенія Fe_2Cl_6 и требуютъ для разложенія 0,455 ч. NH_3 или 4,55 ч. 10% раствора ѣдкаго аммiака. Такъ какъ предписано 5 ч. ѣдкаго аммiака, то въ концѣ осажденія окажется еще неразложившійся (свободный) аммiакъ.

Взятыя 5 ч. раствора хлорнаго желѣза (съ 1,45 ч. Fe_2Cl_6) даютъ, также по приведенному уравненію, 0,955 ч. гидрокиси желѣза $Fe_2(OH)_6$. Послѣдняя превращается въ основную $^2/_3$-уксусножелѣзную соль, согласно слѣдующему уравненію:

$$\underset{\text{гидратъ желѣза}=214}{Fe_2(OH)_6} + \underset{\text{уксусная кислота}\ 4\times60=240}{4(CH_3CO_2H)} = 4H_2O + \underset{\text{основная }^2/_3\text{-уксусно-желѣзная соль}}{Fe_2(OH)_2(CH_3CO_2)_4}$$

0,955 ч. гидрокиси желѣза $Fe_2(OH)_6$ требуютъ, по этому, 1,07 ч. уксусной кислоты CH_3CO_2H (100-процентной) или 3,6 ч. уд. в. 1,041. Фармакопея предписываетъ 4 ч. 30%-уксусной кислоты (= 1,2 ч. CH_3CO_2H), слѣдовательно, небольшой избытокъ послѣдней. — Для образованія нейтральной соли, этого избытка недостаточно; 0,955 ч. гидрокиси желѣза потребовали бы для образованія нейтральной уксусножелѣзной соли $Fe_2(CH_3CO_2)_6$ = 1,6 ч. CH_3CO_2H, что соотвѣтствовало бы 5,34 ч. 30%-уксусной кислоты.

Незначительный избытокъ уксусной кислоты долженъ препятствовать образованію нерастворимыхъ основныхъ уксусножелѣзныхъ солей.

Свойства. Растворъ уксусножелѣзной соли имѣетъ темно-буро-красный цвѣтъ, просвѣчиваетъ только въ тонкихъ слояхъ, слабый кисловатый запахъ, сладковато-слабо-вяжущій вкусъ, уд. вѣсъ отъ 1,087—1,091 при 15° С. и содержитъ 4,8—5% желѣза (Fe) или почти 17% основной $^2/_3$-уксусножелѣзной соли. — При нагрѣваніи жидкости до кипѣнія выдѣляется краснобурый осадокъ, состоящій изъ основной $^1/_3$-уксусножелѣзной соли. Это служитъ доказательствомъ, что препаратъ, хотя и содержитъ свободную уксусную кислоту, но не въ такомъ количествѣ, чтобы препятствовать видѣленію нерастворимыхъ основныхъ уксусножелѣзныхъ соединеній. — При взбалтываніи 1 объема жидкости съ 10 объемами 90%-спирта получается прозрачный красный растворъ, который остается прозрачнымъ послѣ прибавленія 7 объемовъ эѳира, но мутнѣетъ послѣ прибавленія еще 2 объемовъ эѳира. — При смѣшеніи 1 ч. жидкости съ 100 ч. воды, подкисленной соляной кислотою и прибавленіи раствора желтой кровяной соли, получается синій осадокъ (реакція идентичности).

Препаратъ представляетъ собою растворъ $^2/_3$-уксусножелѣзной соли $Fe_2(C_2H_3O_2)_4 . (OH)_2$ въ водѣ. При высушиваніи раствора при температурѣ 25° С. испаряется уксусная кислота и $^1/_2$-соль остается въ видѣ бураго вещества. Если высушиваніе продолжается, то испаряется болѣе и болѣе уксусной кислоты, остатокъ сдѣлается нерастворимымъ въ водѣ и, при нагрѣваніи въ водяной банѣ, получается смѣсь $^1/_3$-уксусножелѣзной соли и гидрокиси желѣза. При медленномъ выпариваніи разбавленнаго спиртомъ раствора на стеклянныхъ пластинкахъ остается сухой,

прозрачный буро-красный слой, растворяющійся вновь въ спиртѣ или водѣ. Эта аморфная масса, находящая примѣненіе въ медицинѣ какъ Ferrum aceticum siccum, хранится, не разлагаясь, въ хорошо закупоренныхъ банкахъ. Она представляетъ также смѣсь $^1/_3$— и $^2/_3$-уксусножелѣзныхъ солей.

Испытаніе. Испытаніе простирается на опредѣленіе отсутствія 1) солей закиси желѣза, 2) постороннихъ металловъ и солей щелочныхъ металловъ, 3) на установленіе вѣрнаго количества кислоты и 4) требуемаго количества желѣза.

1) Къ раствору 1 ч. жидкости въ 5 ч. воды прибавляютъ соляную кислоту до просвѣтленія жидкости и 3 капли раствора красной кровяной соли, причемъ не должно образоваться синяго окрашиванія (отъ берлинской сини, указывающей на присутствіе соли закиси желѣза). При употребленіи только 1 капли соляной кислоты, какъ сказано въ фармакопеѣ, легко можетъ образоваться по прибавленіи кровяной соли бурый осадокъ. (Wille. Apoth. Ztg. 1890. p. 782).

2) Къ 5 ccm. препарата, разбавленнаго 20 ccm. воды, прибавляютъ растворъ ѣдкаго амміака въ избыткѣ. Отфильтрованная отъ осадка жидкость должна быть прозрачною и послѣ прибавленія къ ней раствора сѣроводорода не должно происходить темнаго окрашиванія (мѣдь, свинецъ) или бѣлой мути (цинкъ). — При выпариваніи другой части этой амміачной жидкости и накаливаніи не должно получиться остатка (щелочные металлы).

3) Для опредѣленія должнаго количества кислоты смѣшиваютъ 5 ccm. препарата, разбавленнаго водою, съ 10 ccm. нормальнаго раствора ѣдкаго кали. Отфильтрованная съ осадка жидкость должна быть свободна отъ желѣза и, вслѣдствіе этого, при смѣшиваніи ея съ сѣроводородомъ, не должно происходить перемѣны въ цвѣтѣ. Такъ какъ уже 5 g. раствора уксусножелѣзной соли содержитъ около 2 g. 30%-уксусной кислоты, и 6 g. послѣдней требуютъ для насыщенія 30 ccm. нормальнаго раствора ѣдкаго кали, то 5 ccm. раствора уксусножелѣзной соли потребуютъ для насыщенія немного больше чѣмъ 10 ccm. нормальнаго каліеваго раствора. Такъ какъ при установленіи удѣльнаго вѣса допущено извѣстное колебаніе, то въ виду этого очень легко можетъ случиться, что часть раствора уксусножелѣзной соли останется нетронутою каліевымъ растворомъ, въ каковомъ случаѣ сѣроводородъ вызоветъ значительное окрашиваніе. Слѣдовало бы допустить вмѣсто 10 ccm., по крайней мѣрѣ 10,5 ccm. нормальнаго каліеваго раствора.

4) Количество желѣза (4,8—5%) въ оффициналномъ препаратѣ, опредѣляется уже установленіемъ удѣльнаго вѣса, затѣмъ, очень просто, что извѣстное количество препарата (2 g.) разбавляютъ водою и осаждаютъ гидрокись желѣза амміакомъ. Промытую на фильтрѣ, вѣсъ золы котораго извѣстенъ, гидрокись желѣза сжигаютъ въ взвѣшанномъ платиновомъ тиглѣ и накаливаютъ. Оставшіеся въ тиглѣ, за вычетомъ вѣса золы фильтра, 0,13 g. окиси желѣза Fe_2O_3 соотвѣтствуютъ содержанію 4,8% Fe, а 0,143 g. содержанію 5% Fe, въ изслѣдуемомъ препаратѣ.

Фармакопея предписываетъ для той же цѣли титрованіе жидкости: 2 ccm. препарата смѣшиваютъ въ Эрленмейеровской колбочкѣ съ 1 ccm. соляной кислоты и съ 20 ccm. воды, потомъ прибавляютъ 1 g. іодистаго калія и смѣсь дигерируютъ около часа при 40° въ за-

купоренной стклянкѣ. Потомъ совершенно остывшую жидкость титруютъ $^1/_{10}$-нормальнымъ растворомъ сѣрноватистонатріевой соли, при чемъ, для соединенія съ выдѣлившимся іодомъ, должно употребляться отъ 18,5 — 19,5 ccm. выше указаннаго реактива, до появленія безцвѣтной жидкости, что указываетъ на содержаніе 4,8 — 5% желѣза:

1) $Fe_2(CH_3CO_2)_4(OH)_2 + 6\,HCl = Fe_2Cl_6 + 4\,(CH_3CO_2H) + 2\,H_2O$
2) $Fe_2Cl_6 + 2\,KJ = 2\,J + 2\,KCl + 2\,FeCl_2$.

Какъ уже было объяснено на стр. 752, 1 ccm. израсходованнаго при выше описанной титраціи $^1/_{10}$-нормальнаго раствора сѣрноватистонатріевой соли соотвѣтствуетъ 0,0056 g. Fe.

Сохраненіе. Дѣйствіе тепла или холода причиняютъ измѣненіе препарата. Въ теплѣ легко испаряется уксусная кислота, при чемъ выдѣляются нерастворимыя основныя уксусножелѣзныя соли; на холодѣ же выдѣляются, особенно изъ концентрированнаго раствора, находящаяся въ немъ $^3/_3$-уксусная соль, въ смѣси съ $^2/_3$—$^1/_3$ — солями. При извѣстныхъ условіяхъ вся жидкость можетъ превратиться въ студенистую массу. Но этому препаратъ сохраняютъ въ прохладномъ мѣстѣ, имѣющемъ постоянно одинаковую температуру (въ подвалѣ). Такъ какъ солнечный или яркій дневной свѣтъ превращаютъ желѣзную соль отчасти въ желѣзистую, то предписывается для сохраненія также и темное мѣсто.

Если пробка и горлышко стклянки, въ которомъ сохраняется препаратъ, не обтираются тщательно послѣ каждаго употребленія, то между пробкою и горлышкомъ выдѣляются нерастворимыя соли, вклеивающія пробку. Сверхъ того пробка уже не закрываетъ стклянку достаточно плотно, уксусная кислота улетучивается и препаратъ портится.

Примѣненіе. Растворъ уксусножелѣзной соли принадлежитъ къ крѣпкимъ препаратамъ желѣза. Онъ употребляется наружно (1 — 2 : 100) для вяжущихъ примочекъ, какъ кровоостанавливающее и для впрыскиваній. Внутрь онъ примѣняется очень рѣдко и то большею частію въ видѣ Tinctura Ferri acetici aetherea, для приготовленія которой онъ главнымъ образомъ и употребляется.

---

238. Ferrum carbonicum saccharum.

Carbonas ferrosus s. Ferri saccharatus. Углежелѣзистая соль съ сахаромъ. Углекислая закись желѣза съ сахаромъ. Zuckerhaltiges Ferrocarbonat. Zuckerhaltiges kohlensaures Eisen. Carbonat de fer sucrè. Sugary carbonate of iron.

Rp. Ferri sulfurici oxydulati puri partes viginti quinque 25
Aquae destillatae ebullientis partes centum... 100
Natrii bicarbonici partes octodecim..... 18
Aquae destillatae tepidae partes ducentas et quinquaginta 250
Sacchari Lactis pulverati partes quinque..... 5
Sacchari pulverati partes quindecim..... 15
Sacchari pulverati sufficientem quantitatem.

18 ч. двууглекислаго натрія растворяютъ въ 250 ч. теплой воды (50°), растворъ вливаютъ въ объемистую колбу и къ нему прибавляютъ профильтрованный растворъ 25 ч. чистаго желѣзнаго купороса въ 100 ч. кипящей воды. Затѣмъ колбу наполняютъ кипящею водою, закрываютъ и оставляютъ для образованія осадка, который промываютъ теплою водою (40 — 42°) до тѣхъ поръ, пока слитая съ него вода болѣе не будетъ давать мутности отъ прибавленія раствора азотнобаріевой соли. Послѣ этого осадокъ собираютъ на холщевой цѣдилкѣ, медленно выжимаютъ воду и тотчасъ же кладутъ въ фарфоровую чашку, содержащую 5 ч. порошка молочнаго и 15 ч. порошка обыкновеннаго сахара. Эту смѣсь выпариваютъ въ водяной банѣ до суха, растираютъ въ порошокъ, взвѣшиваютъ его и прибавляютъ еще столько порошка обыкновеннаго сахара, чтобы всего получилось 50 частей препарата. Его сохраняютъ въ небольшихъ, хорошо закупоренныхъ стклянкахъ.

Исторія. Углежелѣзистую соль примѣнили впервые Blaud и Vallet для приготовленія своихъ пилюль: Pilulae Blaudi s. Valleti.

Теорія. При смѣшиваніи воднаго раствора какой-либо желѣзистой соли, напр. сѣрножелѣзистой (закиси желѣза) съ водными растворами угле-или двууглекислыхъ солей, получается осадокъ углежелѣзистой соли (углекислой закиси желѣза). 1 частица сѣрножелѣзистой соли перемѣщается при этомъ съ 1 частицею углекислой соли равно въ сѣрнонатріевую и углежелѣзистую соли:

$$\underset{\text{сѣрножелѣзистая соль}}{Fe\,SO_4} + \underset{\text{углекислая соль}}{Na_2\,CO_3} = \underset{\text{сѣрнонатріевая соль}}{Na_2\,SO_4} + \underset{\text{углежелѣзистая соль.}}{Fe\,CO_3}$$

2 частицы двууглекислой соли даютъ съ 1 частицею сѣрножелѣзистой соли = сѣрнонатріевую соль, углежелѣзистую соль, причемъ выдѣляется углекислота и отщепляется вода:

$$Fe\,SO_4 + \underset{\text{двууглекислая соль.}}{2\,[Na\,H\,CO_3]} = H_2O + CO_2 + Na_2\,SO_4 + Fe\,CO_3$$

Углежелѣзистая соль представляетъ въ чистомъ видѣ бѣлый осадокъ. Но она обладаетъ большою склонностью окисляться, она напр., жадно поглощаетъ кислородъ изъ воздуха и превращается въ бурокрасную гидрокись желѣза, такъ какъ при подобныхъ условіяхъ углеокись желѣза существовать не можетъ:

$$2\,Fe\,CO_3 + O + 3\,H_2O = 2\,CO_2 + Fe_2(OH)_6.$$

Въ виду этого при приготовленіи препарата слѣдуетъ тщательно исключать всякую возможность дѣйствія атмосфернаго кислорода. Фармакопея старается достигнуть послѣднее тѣмъ, что предписываетъ для растворенія сѣрножелѣзистой соли кипящую, для двууглекислой соли— кипяченную, но теплую, слѣдовательно совершенно свободную отъ воздуха, воду. При употребленіи двууглекислой соли выдѣляется свободная углекислота, которая вытѣсняетъ воздухъ изъ сосуда, въ

которомъ производится осажденіе. Устраненіе дѣйствія воздуха, наконецъ, имѣется въ виду при промываніи осадка горячею водою и при требованіи держать стклянку всегда наполненную водою.

Смѣшиваніемъ углежелѣзистой соли съ сахаромъ достигается то, что препаратъ дѣлается болѣе способнымъ противостоять окисляющему вліянію воздуха. Какимъ образомъ себѣ объяснить дѣйствіе сахара, пока еще трудно сказать съ достовѣрностью. Привычнымъ выраженіемъ: „сахаръ дѣйствуетъ возстановляющимъ образомъ“ описывается фактъ, но не объясняется.

Приготовленіе. Вода должна быть вскипяченная, потому что, какъ уже было сказано, углежелѣзистая соль жадно поглощаетъ кислородъ и въ сыромъ видѣ, при этомъ, отчасти, переходитъ въ гидрокись желѣза; но здѣсь имѣется въ виду получить препаратъ съ возможно бо́льшимъ содержаніемъ углежелѣзистой соли. 25 ч. чистой сѣрножелѣзистой соли растворяютъ въ 100 ч. кипящей воды и фильтруютъ въ достаточно объемистую колбу или, при болѣе значительномъ количествѣ, въ стклянку съ узкимъ горлышкомъ, содержащую теплый растворъ 18 ч. двууглекислонатріевой соли въ 250 ч. вскипяченной и остывшей до 50° C. перегнанной водѣ. При выдѣленіи углекислоты образуется сѣровато-бѣлый осадокъ изъ углекислой закиси желѣза, принимающій постепенно зеленовато-сѣрый цвѣтъ, вѣроятно вслѣдствіе окисленія желѣзистой соли. Стклянку прикрываютъ кускомъ бумаги и содержимое смѣшиваютъ осторожнымъ покачиваніемъ; смѣшиваніе нельзя производить сильнымъ взбалтываніемъ, такъ какъ въ подобномъ случаѣ содержимое можетъ легко выбрасываться бурно выдѣляющеюся углекислотою. Затѣмъ не слѣдуетъ брать стклянку, въ которой имѣется въ виду произвести осажденіе, слишкомъ маленькую; для приготовленія, напр., 100 g. углежелѣзистой соли съ сахаромъ берутъ стклянку въ $1^1/_2$ литра, для приготовленія 500 g. — въ 6 литровъ. Теперь наполняютъ стклянку до горлышка горячею водою, закрываютъ не очень плотно пучкомъ ваты и оставляютъ въ сторонѣ для осажденія. Промываніе производятъ возможно скоро, если можно, то кончаютъ всю работу въ одинъ день. Какъ только жидкость надъ осадкомъ сдѣлалась прозрачною, ее спускаютъ при помощи сифона и наполняютъ стклянку свѣжею, прокипяченною и остывшею до 40—42° перегнанною водою. Послѣ осажденія спускаютъ опять жидкость, замѣняя ее чистою, прокипяченною водою и повторяютъ эту операцію до тѣхъ поръ, пока слитая вода болѣе не будетъ давать мутности отъ прибавленія раствора азотнобаріевой соли, т. е. пока въ ней еще находятся слѣды сѣрнонатріевой соли. Для промыванія предпочитаютъ остывшую до 40—42° воду, не берутъ воду горячую потому, что только въ первомъ случаѣ можно надѣяться на полученіе зеленоватосѣраго порошка, между тѣмъ какъ осадокъ, промытый горячею водою (90—98°), обыкновенно даетъ чисто сѣрый препаратъ.

По фармакопеѣ собираютъ теперь осадокъ на холщевой цѣдилкѣ и медленно выжимаютъ воду. Этимъ, понятно, предоставляется полнѣйшій просторъ дѣйствію атмосфернаго кислорода и образованію окиси желѣза. Лучше всего поступаютъ такъ, что освобожденный по возможности отъ воды осадокъ прямо изъ стклянки переносятъ въ фарфоровую чашку, содержащую 5 ч. порошка молочнаго и 15 ч. порошка обыкновеннаго сахара, стклянку споласкиваютъ приблизительно 12,5 ч. спирта,

горый также выливаютъ въ чашку, и смѣсь выпариваютъ въ водяной нѣ до суха, иногда помѣшивая.

Употребленіе спирта имѣетъ двоякую цѣль: во-первыхъ, при пощи его удаляется изъ стклянки весь осадокъ, причемъ операція не тягивается выпариваніемъ большаго количества водяной жидкости и, вторыхъ, при выпариваніи спиртъ препятствуетъ доступу къ прерату атмосфернаго кислорода.

Сухую массу растираютъ въ порошокъ, взвѣшиваютъ и прибавляъ еще столько сахара, чтобы получилось всего 50 ч. препарата.

Свѣжеосажденная углежелѣзистая соль имѣетъ бѣловатосѣрый вѣтъ, дѣлается затѣмъ свѣтлосѣрою и постепенно темносѣрою, поглоя кислородъ; при выпариваніи съ сахаромъ она принимаетъ зеленотосѣрую окраску.

Сѣроватобурый препаратъ, т. е. такой, въ которомъ процессъ исленія значительно подвинулся впередъ, не можетъ быть допускаемъ употребленія.

Свойства. Углежелѣзистая соль съ сахаромъ представляетъ собою еноватосѣрый порошокъ, сладкаго и вяжущаго вкуса. Въ соляной слотѣ она растворяется, выдѣляя углекислоту, и образуетъ зеленоватотый растворъ, содержащій, рядомъ съ сахаромъ и хлористымъ желѣъ, болѣе или менѣе значительное количество хлорнаго желѣза.

Этотъ солянокислый растворъ, разбавленный водою, даетъ какъ желтою, такъ и съ красною кровяными солями синіе осадки, изъ го видно, что растворъ содержитъ соли окиси и закиси желѣза.

Препаратъ содержитъ 9,5 до 10% желѣза.

Испытаніе. 1) 0,2 g. препарата обливаютъ 1—2 ccm. воды, приляютъ 4—5 капель соляной кислоты и послѣ растворенія разбавляъ водою до 10 ccm. Отъ прибавленія къ такому раствору капли тнобаріевой соли допускается лишь слабая муть. Сильное помутнѣніе ъ сѣрнобаріевой соли) имѣло бы причиною присутствіе избытка сѣрноріевой соли и дало бы поводъ заключить, что препаратъ не былъ омытъ съ должною тщательностью.

2) Опредѣленіе количества желѣза. Въ колбочку съ инною шейкою помѣщаютъ 1 g. препарата, обливаютъ 10 ccm. разенной сѣрной кислоты и поддерживаютъ раствореніе нагрѣваніемъ водяной банѣ. Чтобы избѣжать выбрасыванія жидкости изъ колбочки бурномъ выдѣленіи углекислаго газа, колбочку держатъ въ наклонъ положеніи (подъ угломъ 30—35°). Въ растворѣ находится рядомъ свободною сѣрною кислотою, сѣрножелѣзистая соль:

$$Fe\,CO_3 + H_2SO_4 = H_2O + CO_2 + Fe\,SO_4.$$

Къ остывшему раствору прибавляютъ растворъ марганцовоіевой соли до тѣхъ поръ, пока красное окрашиваніе, прежде чѣмъ езнуть, не подержится нѣсколько секундъ (до полнаго окисленія). гѣмъ переливаютъ обезцвѣтившуюся жидкость, содержащую теперь рножелѣзную соль:

$$10\,[Fe\,SO_4] + 2\,Mn\,O_4K + 8\,H_2SO_4 = 5\,[Fe_2(SO_4)_3] + 2\,Mn\,SO_4 + K_2SO_4 + 8\,H_2O,$$

стклянку, емкости 100—150 ccm., съ хорошо притертою стеклянною обкою, выполаскиваютъ тщательно колбочку, въ стклянку прибавляютъ

1 g. іодистаго калія, закрываютъ пробкою и привязываютъ послѣднюю бичевкою. Предварительно взболтавъ, вставляютъ стклянку въ сосудъ съ водою, нагрѣваютъ здѣсь около $^1/_2$ часа до 40° и даютъ затѣмъ остыть. Послѣ этого снимаютъ пробку, споласкиваютъ послѣднюю, равно какъ и внутреннюю сторону горлышка, водою въ стклянку и титруютъ выдѣлившійся іодъ $^1/_{10}$-нормальнымъ растворомъ сѣрноватисто-натріевой соли, котораго должно употребляться отъ 17 до 17,8 ccm., до появленія безцвѣтной жидкости.

Химическій процессъ совершается при этомъ слѣдующій: при раствареніи въ разведенной сѣрной кислотѣ углежелѣзистая соль превращается въ сѣрножелѣзистую, которая окисляется марганцовокаліевою солью въ сѣрножелѣзную. Марганцовокаліевая соль прибавляется въ небольшомъ избыткѣ, который, однако, возстановляется присутствующимъ сахаромъ.

Сѣрножелѣзная соль и іодистый калій производятъ слѣдующее взаимное дѣйствіе:

$$\underbrace{Fe_2(SO_4)_3}_{400} + 2\,KJ = K_2SO_4 + 2\,FeSO_4 + \underbrace{J_2}_{254}$$

т. е. на каждыя 254 ч. іода, выдѣляемыя въ свободномъ состояніи, должны были находиться въ растворѣ 400 ч. сѣрножелѣзной соли. Въ этихъ 400 ч. сѣрножелѣзной соли находится 112 ч. ($2\,Fe = 2 \times 56$) металлическаго желѣза. По этому указываютъ при титрованіи каждые 127 ч. іода на 56 ч. металлическаго желѣза, или 0,0127 g. іода (т. е. количество, связываемое 1 ccm. $^1/_{10}$-нормальнаго раствора сѣрноватистонатріевой соли) 0,0056 g. металлическаго желѣза.

Слѣдовательно, требуемымъ 17 — 17,8 ccm. $^1/_{10}$-нормальнаго раствора сѣрноватистонатріевой соли соотвѣтствуютъ:

$$17 \times 0{,}0056 = 0{,}0952\text{ g. Fe}$$
$$17{,}8 \times 0{,}0056 = 0{,}09968\text{ g. Fe.}$$

Такъ какъ эти количества Fe находятся въ 1 g. препарата, то изъ этого слѣдуетъ содержаніе въ немъ 9,52 = 9,968% Fe.

Сохраненіе. Препаратъ растираютъ въ порошокъ и помѣщаютъ въ небольшія, сухія баночки, которыя имъ совершенно наполняются, закрываются пробками и заклеиваются сургучомъ. Дѣйствіе солнечнаго свѣта оказывается скорѣе полезнымъ, чѣмъ вреднымъ. Хотя препаратъ, содержащій окись желѣза, оказывается не менѣе дѣйствительнымъ, чѣмъ чистая желѣзистая соль, но для употребленія послѣдній все таки не долженъ быть допускаемъ, согласно требованію Фармакопеи. Если онъ начинаетъ принимать буроватый цвѣтъ, то въ немъ находится много окиси желѣза. Врачъ требуетъ зеленоватосѣрый порошокъ и только приписываетъ подобному препарату ожидаемое имъ тоническое и кровеочищающее дѣйствіе.

Примѣненіе. Какъ нѣжный, пріятнаго вкуса, препаратъ желѣза въ порошкахъ по 0,2 — 0,3 — 0,6 g., три или четыре раза въ день и въ лепешкахъ по 0,05—0,1 — 0,2 g. Онъ прописывается преимущественно такими врачами, которые вѣрятъ въ болѣе легкую всасываемость солей закиси желѣза.

239. Ferrum citricum oxydatum.

Citras ferricus s. Ferri. Лимонножелѣзная соль. Лимоннокислая окись желѣза. Eisencitrat. Citronensaures Eisenoxyd. Ferricitrat. Citrate de fer. Citrate ferrique. Citrate of iron.

Rp. Ferri sesquichlorati soluti partes viginti quinque 25
Aquae destillatae partes centum 100
Ammonii caustici soluti partes viginti quinque.. 25
Aquae destillatae partes septuaginta quinque..... 75
Acidi citrici partes novem 9
Aquae destillatae partes triginta quinque..... 35

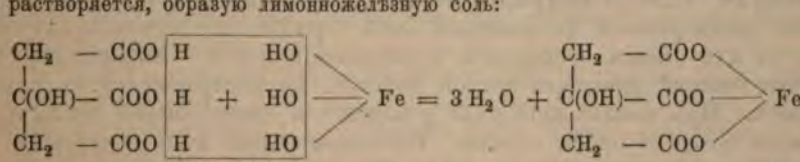
25 ч. раствора хлорнаго желѣза разбавляютъ 100 ч. воды и эту жидкость вливаютъ, при постоянномъ помѣшиваніи, въ растворъ 25 ч. амміака въ 75 ч. воды, но такъ, чтобы жидкость оставалась щелочною.

Образовавшійся осадокъ тщательно промываютъ водою до тѣхъ поръ, пока слитая съ него жидкость, по подкисленіи азотной кислотою и прибавленіи раствора азотносеребряной соли, болѣе не будетъ образовать мутности. Послѣ этого влажная окись желѣза кладется въ растворъ 9 ч. лимонной кислоты въ 35 ч. воды и оставляется въ тепловатомъ мѣстѣ въ продолженіе 2 дней, при частомъ помѣшиваніи, до растворенія водной окиси желѣза. Этотъ растворъ фильтруютъ, выпариваютъ при 50°, до консистенціи сиропа и разливаютъ тонкимъ слоемъ на тарелки, въ которыхъ онъ засыхаетъ.

Теорія. Приготовленіе лимонножелѣзной соли по рецепту фармакопеи происходитъ такъ, что осаждаютъ нормальную гидрокись желѣза $Fe(OH)_3$ изъ разбавленнаго водою раствора хлорнаго желѣза, посредствомъ слабаго раствора амміака при обыкновенной температурѣ:

$$\underset{\text{хлорное желѣзо}}{FeCl_3} + 3\,NH_4OH = 3\,NH_4Cl + \underset{\text{ѣдкій амміакъ.}}{Fe(OH)_3}$$

Полученная гидрокись амміака немедленно промывается и смѣшивается, еще въ сыромъ видѣ, съ концентрированнымъ растворомъ лимонной кислоты, въ которой она растворяется, образуя лимонножелѣзную соль:



Но только нормальная гидрокись желѣза растворяется легко въ лимонной кислотѣ; поэтому требуется исключеніе всѣхъ условій, могущихъ содѣйствовать образованію окисей желѣза, бѣдныхъ водою. Слѣдуетъ избѣгать: осажденія въ концентрированныхъ растворахъ, дѣйствія солнечнаго свѣта на осадокъ, чрез-

мѣрной продолжительности процесса промыванія, употребленія теплой воды для промыванія, нагрѣванія окиси желѣза съ растворомъ лимонной кислоты выше извѣстной температуры.

Приготовленіе. Къ подробной прописи фармакопеи немного прибавить. Существеннымъ является, какъ предписано, разбавленный растворъ хлорнаго желѣза вливать въ разведенный растворъ ѣдкаго амміака. Поступая наоборотъ, легко можно вызвать образованіе основныхъ соединеній хлорнаго желѣза. Чтобы препятствовать возникновенію послѣднихъ, является необходимымъ, чтобы въ концѣ операціи еще остался въ жидкости небольшой избытокъ амміака, т. е. тщательно перемѣшанная жидкость должна еще издавать ясный запахъ амміака. При этомъ требуется, чтобы обѣ жидкости имѣли возможно низкую температуру. Наконецъ, оказывается недостаточной предписанная фармакопеею степень разбавленія, и мы совѣтуемъ, какъ хлорное желѣзо, такъ и ѣдкій амміакъ разбавлять водою въ двойномъ количествѣ, противъ предписаннаго.

Полученный осадокъ гидрокиси желѣза промываютъ, въ защищенномъ отъ свѣта мѣстѣ, сливаніемъ и спускомъ при помощи сифона находящейся надъ осадкомъ жидкости, холодною перегнанною водою до тѣхъ поръ, пока 10 ccm. промывной воды, подкисленныхъ нѣсколько каплями азотной кислоты, болѣе не будутъ образовывать мутности, и покажутъ лишь слабую опалесценцію, т. е. пока въ осадкѣ не останутся только слѣды хлористаго аммонія. Осадокъ собирается затѣмъ, лучше всего, на густой, смоченной и затѣмъ взвѣшанной, холщевой цѣдилкѣ, на которой онъ осторожно выжимается, пока его не останется около 12,5 частей. Сырую массу помѣщаютъ теперь въ подходящую стклянку, содержащую растворъ 9 ч. лимонной кислоты въ 35 ч. воды, и оставляютъ въ темномъ мѣстѣ, иногда взбалтывая, до тѣхъ поръ, пока не растворится весь осадокъ. Нагрѣваніе жидкости по возможности избѣгается, потому что гидрокись желѣза $Fe_2(OH)_6$, которая легко растворяется въ слабыхъ кислотахъ, въ теплѣ лишается воды и превращается въ соединенія, какъ $Fe_2O(OH)_4$, $Fe_2O_2(OH)_2$ трудно растворимыя въ слабыхъ кислотахъ. Затѣмъ фильтруютъ, фильтратъ выпариваютъ при невысокой температурѣ, (45—50°) до консистенціи сиропа, разливаютъ тонкимъ слоемъ на тарелки или, еще лучше, намазываютъ кисточкою на стекляныя пластинки, находящіяся въ горизонтальномъ положеніи и просушиваютъ при 30—45° С. При употребленіи матеріала въ пропорціи, указанной фармакопеею, получается около 12 частей препарата.

Свойства. Лимонножелѣзная соль представляетъ аморфныя, тонкія, блестящія, просвѣчивающія, краснобурыя пластинки, не измѣняющіяся на воздухѣ, слабаго вяжущаго вкуса. Пластинки медленно, но совершенно растворяются въ холодной водѣ (прибавленіе немного лимонной кислоты или амміака ускоряетъ раствореніе), легко — въ водѣ горячей, образуя желтый растворъ кислой реакціи, не растворяются въ спиртѣ и эѳирѣ. При накаливаніи соли развивается своеобразный запахъ, образуется уголь и окись желѣза. Лимонножелѣзная соль содержитъ отъ 19—20% желѣза.

Препаратъ, приготовленный по способу фармакопеи, имѣетъ химическій составъ $(C_6H_5O_7)Fe + 3H_2O$. Находящіяся въ немъ 3 частицы кристаллизаціонной воды улетучиваются только при 150°. Но все таки

требуются выпариваніе и просушиваніе препарата при температурѣ, не превышающей 60°, если желаютъ получить продуктъ, легко растворимый въ водѣ.

Испытаніе. Для произведенія реакцій, предписанныхъ фармакопеею, съ цѣлью установленія идентичности препарата и для испытанія, приготовляютъ растворъ изъ 6 g. лимонно-желѣзной соли въ 54 g. воды.

1) 10 ccm. этого раствора даютъ, даже безъ прибавленія соляной кислоты, синее окрашиваніе съ желтою кровяною солью, въ присутствіи соляной кислоты — синій осадокъ берлинской сини. Изъ этого видно, что мы имѣемъ дѣло съ соединеніемъ окиси желѣза. (Очень похожій Tartarus ferratus purus даетъ синій осадокъ только послѣ прибавленія соляной кислоты).

2) Другіе 10 ccm. того же раствора даютъ съ растворомъ ѣдкаго кали въ избыткѣ желтобурый осадокъ гидрокиси желѣза. Отфильтрованная съ осадка жидкость содержитъ, рядомъ съ свободнымъ ѣдкимъ кали, лимоннокаліевую соль. Если фильтратъ подкислить уксусною кислотою и прибавить растворъ хлористаго кальція, то получится при кипяченіи бѣлое кристаллическое выдѣленіе лимоннокальціевой соли, такъ какъ послѣдняя въ горячей водѣ труднѣе растворяется, чѣмъ въ холодной, (опредѣленіе присутствія лимонной кислоты).

Испытаніе на чистоту препарата производится слѣдующимъ образомъ:

1) 10 ccm. выше указаннаго раствора подкисляютъ азотною кислотою. По прибавленіи раствора азотносеребряной соли, допускается появленіе лишь слабой мутности. Ясное бѣлое помутненіе имѣло бы причиною присутствіе недозволеннаго количества хлористыхъ соединеній, указывающихъ на недостаточное промываніе осадка гидрокиси желѣза.

2) Изъ другихъ 10 ccm. раствора выдѣляютъ желѣзо растворомъ ѣдкаго кали въ избыткѣ и фильтратъ подкисляютъ уксусною кислотою. При продолжительномъ стояніи въ прохладномъ мѣстѣ не должно образовываться кристаллическаго осадка, который состоялъ бы изъ двувиннокаліевой соли (Cremor tartari) и указывалъ бы на присутствіе въ препаратѣ винной кислоты. Винная кислота можетъ попасть въ препаратъ случайно или быть нарочно подмѣшанною.

3) 0,5 g. лимонножелѣзной соли накаливаютъ въ фарфоровомъ тиглѣ до образованія угля. Остатокъ, состоящій изъ окиси-закиси желѣза, смоченный водою, не долженъ имѣть щелочной реакціи на красную лакмусовую бумагу, что зависило бы отъ присутствія углекислыхъ солей щелочныхъ металловъ (Natr. carbonicum) и давало бы поводъ къ предположенію, что осажденіе хлорнаго желѣза было произведено посредствомъ раствора угленатріевой соли.

4) Для опредѣленія количества желѣза растворяютъ 0,5 g. препарата въ 2 ccm. соляной кислоты и 15 ccm. воды, при нагрѣваніи и прибавляютъ 1 g. іодистаго калія. Смѣсь дигерируютъ при 40° въ продолженіе $^1/_2$ часа въ закупоренной стклянкѣ. По охлажденіи жидкости должны при титрованіи израсходоваться 17—18 ccm. $^1/_{10}$-нормальнаго раствора сѣрноватистонатріевой соли, для соединенія съ выдѣлившимся іодомъ. Какъ подробно объяснено на стр. 786, при Fer-

rum carbonicum saccharatum, 1 ccm. $^1/_{10}$-нормальнаго раствора сѣрноватистонатріевой соли соотвѣтствуетъ = 0,0056 g. металлическаго желѣза.

$$17 \times 0{,}0056 = 0{,}0952 \text{ g. Fe},$$
$$18 \times 0{,}0056 = 0{,}1008 \text{ g. Fe}.$$

Такъ какъ эти количества должны находиться въ 0,5 g. препарата, то для послѣдняго требуется содержаніе отъ 19,04 — 20,16% металлическаго желѣза.

Сохраненіе. Лимонножелѣзная соль сохраняется въ хорошо закупоренныхъ банкахъ въ темномъ мѣстѣ, такъ какъ подъ непосредственнымъ дѣйствіемъ солнечнаго свѣта часть лимонножелѣзной соли превращается въ лимонножелѣзистую, на счетъ лимонной кислоты.

Примѣненіе. Лимоннокислое желѣзо считается нѣжнымъ препаратомъ желѣза, не растраивающимъ пищеваренія.

---

240. Ferrum jodatum solutum.

Liquor Ferri jodati. Jodetum ferrosum s. Ferri solutum. Растворъ іодистаго желѣза. Eisenjodürlösung. Ferrojodidlösung. Soluté d'iodure de fer. Solution of iodide of iron.

Rp. Ferri pulverati partes quindecim 15
Aquae destillatae partes quinquaginta 50
Jodi partes quadraginta unam 41

Въ небольшую колбу всыпаютъ 15 ч. порошка желѣза, прибавляютъ 50 ч. воды и затѣмъ, мало-по-малу, 41 ч. іода, при постоянномъ взбалтываніи жидкости, которая сначала окрашена въ бурый цвѣтъ, а потомъ въ зеленоватый. Она тотчасъ же фильтруется сквозь маленькій фильтръ, а колба, избытокъ желѣза и фильтръ промываются небольшимъ количествомъ воды.

Жидкость прозрачная, зеленоватая, сильно-вяжущаго вкуса. На воздухѣ быстро разлагается и бурѣетъ. Отъ прибавленія къ сильно-разбавленному водою раствору—капли раствора крахмала и капли хлорной воды, происходитъ синее окрашиваніе. Отъ раствора красной кровяной соли образуется синій осадокъ. Въ растворѣ іодистаго желѣза заключаются 50 частей іодистаго желѣза.

Приготовляется ex tempore.

Примѣчаніе. Если іодистое желѣзо прописано въ пилюляхъ, то 2 ч. свѣжеприготовленнаго раствора быстро выпариваютъ въ желѣзной чашкѣ до тѣхъ поръ, пока капля жидкости, налитая

на металлическую пластинку, не застынетъ въ твердую массу. Не слѣдуетъ выпаривать до суха, потому что при этомъ препаратъ теряетъ часть іода.

Приготовленіе. При взаимномъ дѣйствіи іода и желѣза въ присутствіи воды образуется іодистое желѣзо FeJ_2:

Fe	+	J_2	=	FeJ_2
желѣзо		іодъ		іодистое желѣзо
56		254		310.

Можно прибавлять іодъ къ желѣзу или желѣзо къ іоду. Первый способъ, выбранный фармакопеею, теоретически болѣе раціоналенъ, но онъ связанъ съ тѣмъ неудобствомъ, что сильно страдаетъ подкладка, на которой держится іодъ подъ рукою. Послѣдній способъ отличается другимъ недостаткомъ, а именно, смѣсь можетъ нагрѣваться до того, что іодъ начинаетъ улетучиваться въ парообразномъ видѣ. — 41 ч. іода требуетъ для образованія іодистаго желѣза 9,04 ч. желѣза. Такъ какъ избытокъ желѣза не вредитъ, а напротивъ, препятствуетъ даже образованію другихъ соединеній желѣза съ іодомъ, то берутъ больше желѣза, по фармакопеѣ—15 частей, и употребляютъ его въ видѣ желѣзнаго порошка. Изъ 41 ч. іода и 9 ч. желѣза получаются 50 ч. іодистаго желѣза.

Приготовленіе собственно не представляетъ затрудненій и производится точно по описанію фармакопеи. При прибавленіи іода, отвѣшеннаго на кускѣ пергаментной бумаги, къ желѣзному порошку въ водѣ, руководствуются наблюдаемыми при этомъ слѣдующими явленіями: если смѣсь сильно нагрѣвается, то колбочку опускаютъ въ холодную воду и прибавляютъ слѣдующую порцію іода только къ остывшей жидкости. Если такимъ образомъ будетъ прибавленъ весь іодъ, то жидкость, окрашенная временно нерастворенным іодомъ въ бурый цвѣтъ, сдѣлается почти безцвѣтною и затѣмъ профильтровывается сквозь небольшой фильтръ.

Если не произошла потеря іода вслѣдствіе испаренія, то зеленоватый фильтратъ содержитъ 50% іодистаго желѣза FeJ_2., т. е. при взаимномъ дѣйствіи 41 ч. іода и избытка желѣза (15 ч.) находятся въ 50 ч. воды почти съ точностью 50% іодистаго желѣза. Этимъ, разумѣется, еще не сказано, что фильтратъ на самомъ дѣлѣ и будетъ содержать точно 50% іодистаго соединенія. Напротивъ, такъ какъ извѣстное количество жидкости всегда остается въ колбочкѣ, фильтрѣ и въ избыткѣ желѣза, то является необходимымъ промываніе послѣднихъ небольшимъ количествомъ воды, чтобы получить ровно 100 ч. жидкости.

Если іодистое желѣзо прописано въ сухомъ видѣ, напр. въ пилюляхъ, то фармакопея предписываетъ, вмѣсто 1 ч. іодистаго желѣза брать 2 ч. выше описаннаго свѣжеприготовленнаго раствора и выпаривать въ желѣзной чашкѣ, которая, разумѣется, должна быть совершенно чиста, возможно быстро до точки кристаллизаціи, т. е. пока капля жидкости, опущенная на холодную пластинку, не застынетъ въ твердую массу. Требованіе фармакопеи — пользоваться при этомъ желѣзною чашкою—имѣетъ основаніе. При выпариваніи раствора іодистаго желѣза въ фарфоровой чашкѣ, даже если въ него кладутъ желѣзный гвоздь, или помѣшиваютъ желѣзнымъ шпаделемъ, препаратъ разлагается съ такою быстротою, что въ остаткѣ получается все другое, но только не іодистое желѣзо.

Если іодистое желѣзо прописано въ пилюляхъ, то можно обойтись безъ всякаго фильтрованія, причемъ поступаютъ слѣдующимъ образомъ: въ желѣзную пилюльную ступку помѣщаютъ около $^1/_4$ части требуемаго количества воды, затѣмъ іодъ и прибавляютъ медленно необходимое количество желѣза, растирая смѣсь. Какъ только жидкость сдѣлается безцвѣтною, прибавляютъ другія вещества и формуютъ пилюльную массу. Такимъ образомъ въ пилюли хотя и попадаетъ немного металлическаго желѣза, но они содержатъ на самомъ дѣлѣ іодистое желѣзо.

Ferr. pulverat..... g.	0,15	0,30	0,6	1,2	1,5	1,8	2,1	2,4	2,7
Aquae destillat..... „	0,50	1,00	2,0	4,0	5,0	6,0	7,0	8,0	9,0
Jodi..... „	0,41	0,82	1,64	3,28	4,10	4,92	5,74	6,56	7,38
даютъ Liq. Ferri jodati g.	1,00	2,00	4,00	8,00	10,0	12,0	14,0	16,0	18,0

Іодистое желѣзо всегда приготовляется ex tempore. Для растворенія нельзя употреблять колодезной воды, такъ какъ находящаяся всегда въ послѣдней углекальціевая соль осаждаетъ желѣзо, въ видѣ углежелѣзной соли, переходящей скоро въ гидрокись желѣза.

Примѣненіе. Очень рѣдко наружно при нарывахъ и т. п. Гораздо чаще внутрь при хлорозѣ съ золотухою, сифилисѣ и пр. Препаратъ соединяетъ дѣйствіе іода съ дѣйствіемъ желѣза. Удобнѣе всего оказывается его употребленіе въ видѣ Sirup. Ferri jodati.

---

241. Ferrum lacticum.

Lactasis ferrosus. Ferrum lacticum oxydalatum. Молочножелѣзистая соль. Ferrolactat. Milchsaures Eisenoxydul. Lactate de fer. Lactate de protoxyde de fer. Lactate ferreux. Lactate of iron.

Исторія. Когда Barreswill и Bernard нашли въ желудочномъ сокѣ молочную кислоту, то предполагали, что желѣзо въ связи съ молочною кислотою дѣлается легче всасываемымъ, и такъ какъ кромѣ того считали закись желѣза болѣе дѣйствительною и полезною, нежели окись, то соединяли закись желѣза съ молочною кислотою. Впрочемъ, давно уже употребляли Serum Lactis chalybeatum. Французы Louradour, Gélis, Conté и Béral ввели (1838 и 1839) молочножелѣзистую соль въ терапію. Способъ приготовленія препарата сообщили Béral, Neustadt, Roder, Lipowitz, Brunner, Hager, Wöhler и др.

Торговые сорта. Молочножелѣзистая соль встрѣчается въ торговлѣ въ двухъ видахъ: какъ крупнокристаллическій, желто-или сѣро-зеленоватый, бѣдный желѣзными солями и, болѣе дешевый мелкокристаллическій, желтовато-или зеленовато-бѣлый, болѣе порошкообразный препараты.

Приготовленіе. Приготовленіе молочножелѣзистой соли производится многочисленными способами, имѣющими то общее, что всѣ они требуютъ предварительнаго приготовленія молочной кислоты посредствомъ броженія. Въ полученной такимъ образомъ молочной кислотѣ растворяютъ или прямо желѣзный порошокъ, или изъ молочной кислоты приготовляютъ сперва молочнокальціевую,—барієвую или—натріевую соли, которыя затѣмъ разлагаютъ хлористымъ желѣзомъ или сѣрножелѣзистою солью.—Хорошій, бѣлый препаратъ получается слѣдующимъ образомъ:

600 ч. свѣжей мутной сыворотки изъ коровьяго молока, 50 ч. снятаго молока и 25 ч. стараго жирнаго сыра смѣшиваютъ съ 100 ч. теплой воды до образованія эмульсіи, прибавляютъ еще 200 ч. теплой воды и 50 ч. обыкновеннаго сахара и оставляютъ въ мѣстѣ, температура котораго не превышаетъ 35° С., но и не опускается ниже 20°. Черезъ $1^1/_2$ дня жидкость принимаетъ уже кислую реакцію. Она теперь нейтрализуется мелкимъ порошкомъ витерита (для чего выбираются самые бѣлые куски). Избытокъ этого естественнаго углекислаго барія не мѣшаетъ. Насыщеніе образовавшейся молочной кислоты витеритомъ производится каждый день и черезъ каждые 3 дня прибавляютъ 50 частей истолченнаго сахара-рафинада, пока не будетъ израсходовано 200 ч. сахара. Если во время броженія уменьшился объемъ жидкости вслѣдствіе испаренія, то прибавляется т е п л а я вода. Всего употребляютъ 120 — 125 ч. витерита. Наконецъ прибавляютъ еще 3 — 4 ч. мелкаго порошка витерита и дигерируютъ еще $^1/_2$ дня, иногда помѣшивая. Затѣмъ помѣщаютъ всю массу въ колбу или другой подходящій сосудъ (наполняемый только до $^2/_3$), нагрѣваютъ до кипѣнія и фильтруютъ послѣ охлажденія. Бурый фильтратъ выпариваютъ до $^2/_3$ объема и смѣшиваютъ, е щ е г о р я ч і й, разведенною сѣрною кислотою (приготовленною изъ простой сѣрной кислоты) для осажденія барита. Такъ какъ количество израсходованнаго углекислаго барія извѣстно, то не трудно опредѣлить приблизительное количество требуемой сѣрной кислоты. Углебаріевая соль требуетъ немного болѣе половины своего вѣса концентрированной простой сѣрной кислоты. Сѣрная кислота прибавляется до тѣхъ поръ, пока въ небольшой пробѣ, отфильтрованной съ осадка, не получится незначительное помутненіе съ азотнобаріевою солью, т. е. пока кислота не окажется въ избыткѣ. Осадку даютъ выдѣлиться въ продолженіе сутокъ, жидкость отфильтровываютъ и осадокъ промываютъ теплою водою. Фильтратъ, вѣсомъ приблизительно въ 1300 ч., содержитъ около 108 — 110 ч. молочной кислоты, если было израсходовано 120 — 125 ч. витерита. Полученный такимъ образомъ жидкій растворъ молочной кислоты помѣщаютъ въ объемистую колбу, которая имъ наполняется до $^1/_3$, прибавляютъ 4 ч. сахара рафинада и затѣмъ 40 ч. чистыхъ желѣзныхъ опилокъ, тщательно очищенныхъ отъ пыли, небольшими порціями, черезъ каждые 3 часа. При температурѣ 35 — 40° С. происходитъ раствореніе желѣза при образованіи молочножелѣзистой соли, которое совершается въ теченіе 30 часовъ, при чемъ иногда помѣшивается. Теперь ставятъ колбу въ песчаную баню, нагрѣваютъ содержимое ея до легкаго кипѣнія, которое поддерживается въ продолженіе нѣсколько минутъ, и затѣмъ кипящую жидкость быстро процѣживаютъ сквозь полотняную цѣдилку, покрытую пропускною бумагою. Остатокъ въ колбѣ обливаютъ 500 ч. кипящей воды, помѣщаютъ туда же оставшуюся на цѣдилкѣ массу, при помощи столовой ложки, нагрѣваютъ опять до кипѣнія и процѣживаютъ кипящую жидкость черезъ ту же цѣдилку. Если и теперь еще получается значительный остатокъ, то послѣдній еще разъ помѣщаютъ въ колбу, обливаютъ въ третій разъ 100 — 200 ч. кипятка и нагрѣваютъ до кипѣнія. Колатуру оставляютъ въ холодномъ мѣстѣ и послѣ охлажденія смѣшиваютъ съ $^1/_3$ ея объема спирта, при чемъ черезъ каждые 3 — 4 часа помѣшиваютъ. Черезъ день жидкость находятъ превращенною въ кашицеобразную массу. Эту массу кладутъ въ воронку, узкій конецъ которой закрытъ ватною пробкою, даютъ стечь буро-зеленой жидкости съ кристаллическаго порошка, вытѣсняютъ остатки жидкости 60%-спиртомъ и переносятъ кристаллическую муку на цѣдилку, въ которой ее выжимаютъ подъ прессомъ, медленно и постепенно, но возможно сильно. Выжатыя пластинки стараются по возможности сохранять въ цѣльномъ видѣ и просушиваютъ ихъ скоро между пропускою бумагою въ сушильномъ шкафу. Просушиваніе можетъ быть окончено въ теченіе $^1/_2$ дня, при температурѣ 35—40° С. Если поверхность пластинки покрылась бурымъ налетомъ, состоящимъ изъ молочнокислой соли окиси желѣза, то этотъ бурый слой соскабливается. Просушенныя пластинки, превращенныя въ порошокъ, даютъ хорошій, бѣлый препаратъ. Получается около 160 частей.

Химическій процессъ, совершающійся при образованіи молочной кислоты, изложенъ съ достаточной подробностью на стр. 120. Молочная кислота получается, по помѣщенному здѣсь способу, въ видѣ м о л о ч н о б а р і е в о й с о л и:

$$\underset{\text{углебаріевая соль}}{Ba\,CO_3} + 2\,C_3H_6O_3 = H_2O + CO_2 + \underset{\text{молочнобаріевая соль.}}{Ba\,(C_3H_5O_3)_2}$$

При осажденіи сѣрною кислотою м о л о ч н а я к и с л о т а получается въ свободномъ видѣ:

$$\underset{\text{молочнобаріевая соль}}{Ba\,(C_3H_5O_3)_2} + H_2SO_4 = Ba\,SO_4 + \underset{\text{молочная кислота}}{2\,C_3H_6O_3}$$

и соединяется затѣмъ съ прибавленнымъ желѣзнымъ порошкомъ въ молочножелѣзистую соль:

$$\underset{\text{молочная кислота}}{2\,C_3H_6O_3} + Fe = H_2 + \underset{\text{молочножелѣзная соль.}}{Fe(C_3H_5O_3)_2}$$

Прибавленіе сахара къ молочной кислотѣ во время растворенія желѣза, имѣетъ цѣлью, по возможности препятствовать окисленію молочножелѣзистой соли въ молочножелѣзную; та же цѣль достигается отчасти примѣненіемъ избытка желѣза. При промываніи кристаллической массы разведеннымъ спиртомъ имѣется въ виду удаленіе изъ препарата маточныхъ разсоловъ.

Свойства. Молочножелѣзистая соль представляетъ порошокъ, состоящій изъ игольчатыхъ кристалловъ, бѣлый или съ нѣсколько зеленоватымъ оттѣнкомъ, или зеленоватыя или зеленовато-бѣлыя кристаллическія массы. Въ чистомъ видѣ она безъ всякаго запаха, съ сладковато-вяжущимъ вкусомъ. Продажный препаратъ имѣетъ обыкновенно въ незначительной степени специфическій запахъ бродильной жидкости. Соль растворяется въ 40 ч. холодной и 12 ч. кипящей воды. Водный растворъ имѣетъ зеленовато-желтый цвѣтъ, кислую реакцію и поглощаетъ изъ воздуха кислородъ, окрашиваясь при этомъ въ бурый цвѣтъ. Въ спиртѣ молочножелѣзистая соль почти не растворяется. Сухой препаратъ мало гигроскопиченъ и окисляется очень медленно на воздухѣ. Въ сыромъ же видѣ онъ очень скоро превращается въ бурую основную молочножелѣзную соль. Изъ этого соединенія состоятъ бурые налеты на пробкѣ и на краяхъ штанглаза, содержащаго молочножелѣзистую соль.

Препаратъ фармакопеи имѣетъ составъ

$$Fe(C_3H_5O_3)_2 + 3\,H_2O;$$

онъ содержитъ 25% закиси желѣза (Fe O), 56,25% молочной кислоты и 18,75% воды. Частичный вѣсъ = 288.

Испытаніе. Тождественность препарата опредѣляется изъ его физическихъ свойствъ, затѣмъ еще слѣдующими реакціями:

1) Въ растворѣ соли (1 : 100), отъ прибавленія капли раствора красной кровяной соли, образуется тотчасъ же темно-синій осадокъ, что служитъ признакомъ присутствія соли закиси желѣза. Желтая кровяная соль должна произвести лишь свѣтло-голубой осадокъ, состоящій изъ желѣзистоціанистоводородной закиси желѣза ($Fe\,Cy_6\,Fe_2$), темно-синій осадокъ указывалъ-бы на значительное количество соли окиси желѣза въ препаратѣ. Во избѣжаніе неточностей при послѣдней реакціи, раствореніе молочножелѣзистой соли слѣдуетъ производить въ вскипяченной водѣ и произвести опытъ немедля, чтобы не произошло окисленіе раствора и, наконецъ, быстро слѣдить за реакціею, потому что и вышеуказанный $Fe\,Cy_6\,Fe_2$, вслѣдствіе окисленія, скоро превращается въ берлинскую синь. Впрочемъ, относительно данной реакціи приходится уже отказаться отъ слишкомъ строгихъ требованій.

2) При накаливаніи соль обугливается, издавая запахъ карамели и оставляя 27% красной окиси желѣза Fe_2O_3. См. ниже.

Для испытанія чистоты препарата растворяютъ 1,5 g. молочножелѣзистой соли въ 75 ccm. воды и поступаютъ слѣдующимъ образомъ.

1) По 10 ccm. указаннаго раствора (1 : 50) подкисляютъ 5 каплями азотной кислоты и смѣшиваютъ порознь растворами азотносеребряной и азотнобаріевой солей. Въ томъ и другомъ случаѣ должна появиться лишь слабая, опализирующая муть, т. е. изъ хлористыхъ

и сѣрнокислыхъ соединеній допускаются лишь незначительные слѣды.—Къ дальнѣйшимъ 10 ccm., подкисленнымъ 5 каплями соляной кислоты, прибавляютъ 20 ccm. сѣроводорода. Должно появиться лишь незначительное бѣловатое помутнѣніе отъ выдѣлившейся сѣры (вслѣдствіе присутствія слѣдовъ солей окиси желѣза); темное окрашиваніе указывало бы на присутствіе другихъ металловъ, напр.: мѣди или свинца.

2) Для испытанія на углеводы (тростниковый сахаръ, молочный сахаръ, виноградный сахаръ, декстринъ и т. д.) кипятятъ 30 ccm. выше указаннаго раствора (1 : 50) съ 3 ccm. разведенной сѣрной кислоты въ продолженіе 5 минутъ. Къ полуостывшей жидкости прибавляютъ растворъ ѣдкаго натра въ избыткѣ и фильтруютъ. При нагрѣваніи фильтрата съ растворомъ Фелинга не должно выдѣлиться красной окиси мѣди. Кипяченіемъ съ разведенною сѣрною кислотою превращаются присутствующіе углеводы, не возстановляющіе растворъ Фелинга (тростниковый сахаръ, декстринъ), въ возстановляющіе. Для опредѣленія молочнаго сахара или виноградаго сахара не требовалось бы кипяченія съ сѣрною кислотою.

При смѣшеніи около 0,1 g. соли съ 1 ccm. крѣпкой сѣрной кислоты, смѣсь не должна окрашиваться въ черный цвѣтъ, а равно не должно происходить выдѣленія газовъ или появленія прогорклаго запаха. Выдѣленіе газовъ произошло бы въ присутствіи углекислыхъ солей, окрашиваніе указывало бы на винную кислоту, сахаръ и др. органическія вещества, прогорьклый запахъ — на бутирожелѣзистую соль, образовавшуюся рядомъ съ молочною кислотою, если броженіе произошло при слишкомъ высокой температурѣ. — При испытаніи растираютъ соль съ сѣрною кислотою и наблюдаютъ именно кислоту, такъ какъ соль свертывается въ бурую, маркую массу.

3) При накаливаніи 5 g. препарата, предварительно смоченнаго азотною кислотою, должно получиться не менѣе 1,35 g. (= 27%) окиси желѣза, изъ которой горячая вода не должна извлекать никакихъ растворимыхъ веществъ, а также не должна окрашивать красной лакмусовой бумаги въ синій цвѣтъ (углещелочныя соли). Соль накаливаютъ въ платиновомъ или фарфоровомъ тиглѣ, по временамъ смачивая азотною кислотою, послѣ взвѣшиванія производятъ испытаніе съ лакмусовою бумагою, затѣмъ остатокъ извлекаютъ водою и 1 каплю фильтрата выпариваютъ на стеклѣ, при чемъ не должно получиться видимаго остатка. По теоріи, молочножелѣзистой соли соотвѣтствуютъ 27,7% окиси желѣза Fe_2O_3.

Сохраненіе. Въ хорошо закупоренной банкѣ сухая молочножелѣзистая соль сохраняется довольно хорошо. Непосредственное дѣйствіе на препаратъ солнечныхъ лучей оказывается даже выгоднымъ. Пробку и горлышко штанглаза слѣдуетъ всегда держать чистыми отъ порошка, такъ какъ частицы молочножелѣзистой соли, подвергнутые вліянію сыраго воздуха, легко окисляются въ (бурую) основную молочножелѣзную соль.

Примѣненіе. Какъ нѣжный, не обременяющій желудокъ, легко всасываемый препаратъ желѣза по 0,1 до 0,4 g. въ день, въ порошкахъ, пилюляхъ и лепешкахъ. Растворы быстро разлагаются.

242. Ferrum oxydatum saccharatum.

Hydras ferricus s. Ferri saccharatus solubilis. Растворимая окись желѣза съ сахаромъ. Eisenzucker. Ferrisaccharat. Saccharate de fer. Sucrate de fer. Soluble Saccharate of iron.

Rp. Ferri sesquichlorati soluti partes triginta..... 30
Aquae destillatae partes centum quinquaginta.... 150
Natrii carbonici crystallisati depurati partes viginti sex..... 26
Aquae destillatae partes centum quinquaginta.... 150
Sacchari pulverati partes quinquaginta..... 50
Natrii caustici soluti partes quinque..... 5
Sacchari pulverati quantum sufficit, ut expleantur partes centum.

30 ч. раствора хлорнаго желѣза разбавляютъ 150 ч. воды, къ нему мало-по-малу прибавляютъ, при постоянномъ помѣшиваніи, растворъ 26 ч. угленатріевой соли въ 150 ч. воды. Образовавшійся осадокъ промываютъ водою до тѣхъ поръ, пока стекающая жидкость, отъ прибавленія раствора серебра, болѣе не будетъ образовывать осадка, а только слабую мутность. Послѣ этого осадокъ собираютъ на смоченную водою цѣдилку, которую, по стокѣ воды, медленно выжимаютъ. Влажный осадокъ смѣшиваютъ, въ фарфоровой чашкѣ, съ 50 ч. порошка сахара и съ 5 ч. раствора ѣдкаго натра, смѣсь нагрѣваютъ въ водяной банѣ до совершеннаго растворенія осадка, послѣ чего жидкость выпариваютъ, при постоянномъ помѣшиваніи, до-суха. Остатокъ растираютъ въ порошокъ, послѣдній взвѣшиваютъ и прибавляютъ къ нему столько сахара, чтобы получилось 100 частей препарата.

Исторія Химикъ E. Fleischer въ Дрезденѣ предполагалъ въ 1866 г. получившимъ растворимую окись желѣза съ сахаромъ; его препаратъ продавался фирмою Jordan и Timaeus въ обсахаренныхъ капсулахъ. Hager старался найти способъ приготовленія этого препарата и наблюдалъ при этомъ растворимость свѣжеосажденной гидрокиси желѣза въ растворѣ сахара въ присутствіи амміака или ѣдкихъ щелочей. Въ 1867 г. Siebert въ Геттингенѣ сообщилъ сложную прописъ для полученія растворимой окиси желѣза съ сахаромъ; въ тоже время опубликовали Koehler и Hornemann прописъ, которая затѣмъ была принята въ II изданіе германской фармакопеи. Благодаря работамъ Hager'a выяснилось то, что для растворимости препарата является существеннымъ факторомъ присутствіе ѣдкаго натра. Сообщенія Hager'a подтверждались впослѣдствіи еще изслѣдованіями E. Schmidt'a; въ тоже время, особенно вслѣдствіе работъ о альбуминатныхъ соляхъ, совершался переворотъ во взглядахъ о допускаемости ѣдкаго натра въ препаратахъ желѣза и о цѣлесообразности подобной примѣси, ранѣе оспариваемой.

Приготовленіе. По рецепту фармакопеи получается несомнѣнно растворимый въ водѣ препаратъ, такъ какъ въ рецептѣ отведено

должное мѣсто ѣдкому натру, какъ существенной составной части продукта.

Въ объемистомъ сосудѣ разбавляютъ 30 ч. раствора хлорнаго желѣза 150 ч. холодной, перегнанной воды, затѣмъ прибавляютъ мало-по-малу приготовленный горячею водою, профильтрованный и остывшій растворъ 26 ч. угленатріевой соли въ 150 ч. воды, съ тою, однако, предосторожностью, чтобы къ концу осажденія, передъ прибавленіемъ новой порціи раствора, всегда произошло полное раствореніе образовавшагося осадка. Не слѣдуетъ упускать изъ виду, что оба раствора должны быть совершенно холодными. По окончаніи осажденія, осадокъ немедленно обливаютъ 3—5-нымъ количествомъ холодной перегнанной воды, черезъ 2 часа спускаютъ прозрачную жидкость при помощи сифона и повторяютъ эту операцію до тѣхъ поръ, пока стекающая жидкость, разбавленная 5 объемами воды, профильтрованная и подкисленная азотною кислотою, отъ прибавленія азотносеребряной соли лишь немного помутнѣетъ, т. е. почти до полнаго удаленія хлористаго натрія. Затѣмъ осадокъ собираютъ на плотную полотняную цѣдилку и, по стокѣ воды, медленно выжимаютъ подъ прессомъ. Прессъ затягивается постепенно, такъ какъ иначе цѣдилка можетъ лопнуть. Теперь смѣшиваютъ еще совершенно мокрый осадокъ, въ фарфоровой чашкѣ, съ 50 ч. порошка сахара и прибавляютъ 5 ч. раствора ѣдкаго натра, уд. в. 0,168 — 1,172. При этомъ слѣдуетъ обратить вниманіе, чтобы въ смѣси не остались цѣльные комочки гидрокиси желѣза, потому что при послѣдующемъ нагрѣваніи и выпариваніи они трудно или вовсе не смѣшиваются съ сахаромъ и ѣдкимъ натромъ, а высыхаютъ, образуя твердые куски нерастворимой окиси желѣза. Можно посовѣтовать, чтобы смѣшеніе было возможно полное, протереть препаратъ сквозь подходящее сито. Смѣсь нагрѣваютъ въ паровой банѣ до образованія совершенно прозрачнаго раствора, при надобности прибавляя еще немного раствора ѣдкаго натра (0,5 — 1 ч.), затѣмъ выпариваютъ до суха, при постоянномъ помѣшиваніи, растираютъ въ не очень мелкій порошокъ, къ которому прибавляютъ еще столько сухаго порошка сахара, чтобы всего получилось 100 частей и просѣиваютъ еще разъ сквозь сито.

Теорія. На сколько вообще возможно объясненіе химическаго процесса, происходящаго при приготовленіи растворимой окиси желѣза съ сахаромъ, то онъ является въ очень простой формѣ.

При прибавленіи къ раствору хлорнаго желѣза небольшими порціями раствора угленатріевой соли, наблюдается слѣдующее: вначалѣ получается коричневаго цвѣта осадокъ, безъ выдѣленія углекислоты. Изъ этого слѣдуетъ, что сперва осаждается углежелѣзная соль:

$$\underset{\text{хлорное желѣзо}}{2\,[Fe\,Cl_3]} + \underset{\text{угленатріевая соль}}{3\,Na_2CO_3} = \underset{\text{хлористый натрій}}{6\,NaCl} + \underset{\text{углежелѣзная соль.}}{Fe_2(CO_3)_3}$$

При помѣшиваніи выдѣляется углекислота, вслѣдствіе того, что подъ дѣйствіемъ воды углежелѣзная соль расщепляется на гидрокись желѣза и углекислоту.

$$\underset{\text{углежелѣзная соль}}{Fe_2(CO_3)_3} + \underset{\text{вода}}{3\,H_2O} = 3\,CO_2 + \underset{\text{гидрокись желѣза.}}{Fe_2(OH)_6}$$

Гидрокись желѣза растворяется медленно при помѣшиваніи въ находящемся тамъ еще растворѣ свободнаго хлорнаго желѣза, образуя основное хлорное желѣзо (хлорокись желѣза), причемъ жидкость принимаетъ темнокрасный цвѣтъ. (См. Liq. Ferri oxychlorati). — Когда израсходовалось около $^3/_4$ прибавляемаго раствора угленатріевой соли, то образующійся осадокъ уже болѣе не растворяется, а напротивъ, все количество желѣза выдѣляется въ видѣ гидрокиси желѣза, въ смыслѣ выше приведеннаго уравненія. Это самое простое и наиболѣе вѣроятное объясненіе.

Если промытую гидрокись желѣза смѣшиваютъ, при нагрѣваніи, съ сахаромъ, то она остается неизмѣненною, но если въ тоже время прибавляютъ ѣдкія щелочи (растворъ ѣдкаго натра), то она растворяется и послѣ выпариванія раствора даетъ растворимый въ водѣ продуктъ.

Изъ этого получается выводъ, что гидрокись желѣза, сахаръ и гидратъ натрія образуютъ между собою химическое соединеніе. Какъ это происходитъ, пока еще не поддается объясненію. E. Schmidt считаетъ процессъ за „продуктъ соединенія x частицъ гидрокиси желѣза и y частицъ сахара: $x\ Fe_2(OH)_6 + y\ C_{12}H_{22}O_{11}$, содержащій, кромѣ механически примѣшанной угленатріевой соли, можетъ быть, и небольшое количество натра въ химическомъ соединеніи (не болѣе 1,5 ч. Na_2O на 100 ч. $Fe_2(OH)_6$“. Этотъ химически связанный гидратъ натрія является по E. Schmidt'у необходимымъ, для растворимости препарата въ водѣ.

Выводъ изъ этого получается такой, что родъ химическаго соединенія нашего препарата пока еще является неопредѣленнымъ, но что гидратъ натрія въ немъ играетъ выше приведенную важную роль.

Свойства. Растворимая окись желѣза съ сахаромъ образуетъ красно-бурый порошокъ, сладкаго и слабовяжущаго вкуса. Растворяется въ 20 ч. горячей воды, образуя красно-бурый растворъ слабо-щелочной реакціи. Водный растворъ отличается совершенно своеобразными свойствами, различными отъ тѣхъ, которыя вообще извѣстны для растворовъ солей окиси желѣза: фосфорная, мышьяковая, янтарная кислоты, углекислота, бензойнокислыя соли щелочей въ немъ не производятъ осадковъ, желтая кровяная соль не вызываетъ синяго осадка, роданистый калій не причиняетъ краснаго окрашиванія, растворъ дубильной кислоты — чернаго осадка. Но сѣрнистый аммоній осаждаетъ все желѣзо въ видѣ сѣрнистаго желѣза.

По прибавленіи многихъ нейтральныхъ солей (напр. NaCl., KBr., KJ, сѣрнокислыхъ, азотнокислыхъ и др. солей) къ раствору, изъ послѣдняго выдѣляется нерастворимое соединеніе окиси желѣза съ сахаромъ, при обыкновенной температурѣ медленно, при нагрѣваніи — сейчасъ же.

По прибавленіи кислотъ къ раствору препарата сперва выдѣляется нерастворимое соединеніе окиси желѣза съ сахаромъ, при дальнѣйшемъ прибавленіи кислотъ данное соединеніе разлагается и образуются соотвѣтствующія соли желѣза.

Испытаніе. Растворимая окись желѣза съ сахаромъ даетъ съ 20 ч. горячей воды красно-бурый растворъ слабощелочной реакціи, въ которомъ отъ капли раствора желтой кровяной соли не происходитъ перемѣны, но по прибавленіи капли соляной кислоты образуется синее окрашиваніе, которому предшествуетъ грязновато-зеленая окраска. — Требованіе растворимости препарата понятно и — на основаніи предписаннаго способа приготовленія — также и исполнимо. Труднѣе выполнимымъ является другое требованіе, чтобы 5%-растворъ имѣлъ слабо-щелочную реакцію. — Описанное отношеніе препарата къ желтой кровяной соли имѣетъ двоякую причину. Такъ какъ растворъ препарата имѣетъ слабо-щелочную реакцію, то понятно само собою, что въ такомъ растворѣ не можетъ произойти образованія берлинской сини. Но если къ раствору, содержащему уже желтую кровяную соль, прибавляютъ каплю соляной кислоты, то находящаяся въ препаратѣ гидрокись желѣза превращается въ хлорное желѣзо, послѣ чего образуется осадокъ берлинской сини. Но такъ какъ для полнаго превращенія въ хлорное желѣзо требуется извѣстный промежутокъ времени, то въ этомъ промежуткѣ появляется грязновато-зеленое окрашиваніе.

10 ccm. 5%-раствора препарата нагрѣваютъ сперва съ 1 ccm. азотной кислоты. Послѣ охлажденія прибавляютъ растворъ азотносеребряной соли, при чемъ допускается появленіе лишь слабой мутности. Незначительное содержаніе хлора, слѣдовательно, допускается.

Для опредѣленія содержанія желѣза помѣщаютъ 1 g. препарата въ стклянку съ хорошо притертою пробкою, прибавляютъ 5 ccm. соляной кислоты и послѣ растворенія разбавляютъ 20 ccm. воды. Затѣмъ прибавляютъ 0,5 g. іодистаго калія, закрываютъ стклянку, привязывая пробку бичевкою, и ставятъ ее на 1 часъ въ теплую воду, 40° C. Затѣмъ остывшую жидкость титруютъ $^1/_{10}$-нормальнымъ растворомъ сѣрноватистонатріевой соли, при чемъ, для соединенія съ выдѣлившимся іодомъ, должно употребляться отъ 5 до 5,3 ccm. нормальнаго раствора. (См. стр. 785.) Такъ какъ 1 ccm. $^1/_{10}$-нормальнаго раствора сѣрноватистонатріевой соли соотвѣтствуетъ = 0,0056 g. металлическаго желѣза, то израсходованнымъ количествамъ соотвѣтствуютъ

$$\left.\begin{aligned} 5 \times 0{,}0056 &= 0{,}028 \text{ g.} \\ 5{,}3 \times 0{,}0056 &= 0{,}02968 \text{ g.} \end{aligned}\right\} \text{металлическаго желѣза.}$$

Эти количества должны находиться въ 1 g. препарата; изъ этого слѣдуетъ содержаніе въ немъ 2,8—2,968% металлическаго желѣза.

Сохраненіе. Такъ какъ углекислота и прямой свѣтъ разлагаютъ, т. е. раскисляютъ препаратъ, то его сохраняютъ въ хорошо закупоренной банкѣ въ темномъ мѣстѣ.

Примѣненіе. Растворимая окись желѣза съ сахаромъ принадлежитъ къ нѣжнымъ препаратамъ желѣза, отличающимся довольно пріятнымъ вкусомъ и лишеннымъ вреднаго дѣйствія на зубы, также не обременяющимъ желудокъ. Препаратъ славится своею легкою всасываемостью, что, разумѣется, не доказано, тѣмъ болѣе, что подъ дѣйствіемъ кислаго желудочнаго сока въ немъ должны происходить извѣстныя перемѣны. Но онъ отличается тѣмъ безспорнымъ преимуществомъ, что его можно смѣшивать со щелочными пищевыми и вкусовыми продуктами, не опасаясь разложенія.

Его даютъ по 0,3 — 0,5 — 1 g. по 3 или 4 раза въ день въ порошкахъ, пилюляхъ и лепешкахъ.

Къ „индифферентнымъ“ соединеніямъ желѣза принадлежатъ такія, которыя, какъ описанная выше окись желѣза съ сахаромъ, обыкновенныя реакціи на желѣзо не показываютъ вовсе, или только въ незначительной степени, сверхъ того, лишены вяжущихъ свойствъ соединеній желѣза съ кислотами и галогенами. Къ этимъ соединеніямъ относятся, между прочимъ, приготовленныя впервые E. Dieterich'омъ соединенія окиси желѣза съ молочнымъ сахаромъ, маннитомъ, декстриномъ, инулиномъ и желатиною

Ferrum oxydatum galactosaccharatum solubile. 30 g. Sacchar. Lact. pulv. subt. растворяютъ, нагрѣваніемъ въ паровой банѣ, въ тарированной фарфоровой чашкѣ, въ 86 g. Liq. Ferri oxychlorati, даютъ остыть и прибавляютъ отъ 7,5 g. Natr. caustic. sol. приблизительно одну треть, помѣшиваютъ, постоянно нагрѣвая, до полнаго растворенія всѣхъ выдѣленій и поступаютъ съ оставшимся $^2/_3$ раствора ѣдкаго натра такъ же. Теперь выпариваютъ до 80 g. прибавляютъ 60 g., Sacchar. Lact. pulv. и продолжаютъ выпариваніе, пока не получится полусухая, хрупкая масса, которую растилаютъ на пергаментной бумагѣ, высушиваютъ при 25 — 30°, прибавляютъ столько Sacchar. Lact. pulv., чтобы получилось 100 g. и превращаютъ все толченіемъ въ мелкій порошокъ.—Свѣтло-бурый порошокъ, безъ запаха, со свойственнымъ вкусомъ. Содержитъ 3% желѣза. Чѣмъ быстрѣе производится приготовленіе препарата, тѣмъ менѣе онъ будетъ гигроскопичнымъ и тѣмъ свѣтлѣе получится на видъ.

Ferrum oxydatum mannasaccharatum solubile. 80 g. маннита растворяютъ, нагрѣваніемъ въ паровой банѣ, въ тарированной чашкѣ, въ 290 ч. Liq. Ferri oxychlorati; послѣ охлажденія прибавляютъ 25 g. Liq. Natr. caustic., постоянно помѣ-

шивая, въ 6 — 8 порціяхъ и въ промежуткахъ около 2 минутъ и выпариваютъ до суха. Къ сухой массѣ прибавляютъ маннитъ до 100 g., превращаютъ въ мелкій порошокъ и сохраняютъ въ стекляныхъ банкахъ изъ темнаго стекла, такъ какъ препаратъ измѣняется подъ дѣйствіемъ свѣта. — Свѣтло-бурый, не гигроскопичный порошокъ безъ запаха, съ своеобразнымъ, слабо вяжущимъ вкусомъ, легко растворимый въ 3 ч. воды. Содержитъ 10% желѣза.

Ferrum oxydatum dextrinatum solubile. 80 g. Dextrin. pur. растворяютъ, въ паровой банѣ, въ тарированной чашкѣ, въ 290 g. Liq. Ferri oxychlorati; послѣ охлажденія прибавляютъ 25 g. Liq. Natr. caustic., постоянно помѣшивая, въ 5 — 6 порціяхъ и въ промежуткахъ около 2 минутъ и выпариваютъ до консистенціи густаго экстракта, который высушиваютъ при 25 — 35° C. Къ сухой массѣ прибавляютъ Dextrin. pur. до 100 g. и превращаютъ въ мелкій порошокъ.—Не гигроскопичный, шоколаднаго цвѣта порошокъ, со слабо желѣзистымъ, напоминающимъ декстринъ, немного соленымъ вкусомъ, безъ запаха, легко растворимый въ $1^1/_2$ ч. воды. Содержитъ 10% желѣза.

Подобнымъ же образомъ приготовляются препараты съ инулиномъ и съ желатиною.

---

243. Ferrum pulveratum.

Порошокъ желѣза. Gepulvertes Eisen. Eisenpulver. Fer porphyrisé ou pulverisé. Pure iron filings. Powdered iron.

Продажный товаръ. Чтобы порошокъ желѣза соотвѣтствовалъ всѣмъ требованіямъ фармакопеи (96% металлическаго желѣза), является необходимымъ, для порошкованія пользоваться достаточно чистымъ сортомъ желѣза. Чугунъ, который, какъ извѣстно, представляетъ наименѣе чистое желѣзо, для этой цѣли не годится. Болѣе подходящею является проволока изъ кузнечнаго желѣза.

Порошокъ желѣза приготовляется на особыхъ фабрикахъ, преимущественно въ Тиролѣ, изъ чистаго желѣза, при помощи напилка и послѣдовательнаго толченія опилокъ въ стальной ступкѣ. Полученный такимъ образомъ порошокъ желѣза сортируется въ воздуходующей машинѣ, въ которой мельчайшія частицы уносятся дальше болѣе крупныхъ. Послѣднія помѣщаются обратно въ стальную ступку и сортируются вновь послѣ толченія, посредствомъ струи воздуха.

Желѣзныя опилки представляютъ въ фармацевтической практикѣ крайне важный предметъ. Чугунъ содержитъ кремній, алюминій, мѣдь, марганецъ, мышьякъ, сѣру, фосфоръ, уголь, иногда даже магній, кальцій, хромъ, молибденъ, титанъ, ванадій, смотря по свойствамъ и по составу рудъ, служившихъ для его добыванія. Онъ никогда не долженъ служить для фармацевтическихъ потребностей. Также оказываются негодными окалина, получаемая при ковкѣ, (какъ состоящая преимущественно изъ окиси съ закисью желѣза Fe_3O_4) и стружки, получаемыя при обыкновенныхъ металлическихъ работахъ, содержащія по бо́льшей части примѣсь мѣдныхъ опилокъ и латунной пыли. Наиболѣе чистое желѣзо представляетъ, очищенная отъ жира накаливаніемъ, обыкновенная черная проволока, особенно тонкая; менѣе чистыми оказываются гвозди. Средину между чугуномъ и проволочнымъ или кузнечнымъ желѣзомъ занимаетъ сталь. Желѣзо можно считать достаточно чистымъ, если оно совершенно растворяется въ разведенной сѣрной кислотѣ и растворъ, при пресыщеніи ѣдкимъ амміакомъ, послѣ осажденія не представляетъ голубаго цвѣта жидкость. Если удалось пріобрѣсти очень чистые желѣзные опилки, то ихъ сохраняютъ въ хорошо закупоренныхъ сосудахъ, чтобы они не ржавѣли.

Свойства. Чистый порошокъ желѣза представляетъ мельчайшій, тяжеловѣсный, сѣрый или темно-сѣрый порошокъ, представляющій при

надавливаніи пестикомъ блестящую поверхность, уд. в. 7,78. Онъ притягивается магнитомъ, растворяется въ разведенныхъ сѣрной и соляной кислотахъ, оставляя незначительный, легкій, углевидный остатокъ, при выдѣленіи водороднаго газа съ непріятнымъ запахомъ. Съ водою трудно смачивается, вслѣдствіе присутствія воздушныхъ пузырьковъ. При накаливаніи на воздухѣ онъ сгараетъ (безъ пламени) въ красную окись желѣза, изъ которой извлекаются постороннія металлы уксусною кислотою.

Порошокъ желѣза не состоитъ изъ химически чистаго желѣза, онъ содержитъ болѣе или менѣе значительныя количества углерода (графита), сѣры, мышьяка, фосфора, кремнія, песка, иногда въ немъ находятся и марганецъ, мѣдь, свинецъ. Для подмѣшиванія служатъ графитъ, песокъ, окалина.

Порошокъ желѣза, приготовленный изъ простаго чугуна, имѣетъ черно-бурый цвѣтъ и содержитъ значительныя количества выше указанныхъ постороннихъ веществъ; фармакопея же требуетъ порошокъ желѣза, свободный отъ чугуна, стали, мѣди, цинка, мышьяка и свинца. Слѣдовательно, нельзя употреблять порошокъ, приготовленный изъ чугуна или стали, и отличающійся слишкомъ темнымъ цвѣтомъ.

Разведенныя соляная и сѣрная, а таже и уксусная и многія другія кислоты растворяютъ желѣзо, образуя соотвѣтствующія соли желѣза при выдѣленіи водорода. При этомъ образуются сперва соли закиси, почему, напр., капля такого раствора въ соляной кислотѣ, по разбавленіи водою, образуетъ синій осадокъ (отъ турнбульской сини) отъ раствора красной кровяной соли. Если желѣзо содержитъ углеродъ, то рядомъ съ чистымъ водородомъ образуются при растворенiи еще (зловонные) углеводороды; затѣмъ появляются сѣроводородъ, фосфористый, мышьяковистый, кремнистый водороды, если въ растворяемомъ желѣзѣ находились соотвѣтствующіе металлы.

На сухомъ воздухѣ порошокъ желѣза не мѣняется, въ сыромъ мѣстѣ онъ покрывается гидрокисью желѣза, т. е. ржавѣетъ.

Испытаніе. Испытаніе простирается на опредѣленіе содержанія сѣры, мышьяка, постороннихъ металловъ и на опредѣленіе количества чистаго желѣза.

1) Берутъ колбочку, около 100 ccm. емкости, подбираютъ къ ней хорошую, мягкую пробку и вставляютъ въ послѣднюю кусокъ тугоплавкой стеклянной трубочки, вытянутой въ тонкій конецъ. Такимъ образомъ получается аппаратъ Марша въ простѣйшей формѣ. Затѣмъ помѣщаютъ по близости кусокъ пропускной бумаги, смоченной растворомъ уксусно-свинцовой соли, маленькую фарфоровую чашечку и часы съ указателемъ секундъ. Послѣ всѣхъ этихъ приготовленій всыпаютъ въ колбочку 2 g. испытуемаго порошка желѣза, обливаютъ 60 g. разведенной соляной кислоты, закрываютъ сейчасъ же колбочку пробкою съ трубочкою и, по удаленіи воздуха изъ колбочки, т. е. черезъ $^1/_2$—1 минуты, подносятъ къ отверстію трубочки свинцовую бумагу. Въ продолженіе 5 секундъ бумага не дожна чернѣть, отъ образованія сѣрнистаго свинца. Сѣра находится въ желѣзѣ въ видѣ сѣрнистаго желѣза. Фармакопея требуетъ, чтобы въ указанное время бумага не почернѣла, слѣдовательно незначительное побурѣніе, т. е. слѣды сѣры, допускаются.

Послѣ опредѣленія дѣйствія на свинцовую бумагу зажигаютъ выходящій газъ и подносятъ къ пламени фарфоровую чашку. На чашкѣ не должно образоваться темныхъ зеркальныхъ пятенъ мышьяка[1]), легко растворимыхъ въ каплѣ Жавелловой воды. Также слѣдуетъ обратить вниманіе, не имѣетъ ли пламя синеватый оттѣнокъ и не появляется ли чесночный запахъ мышьяковистаго водорода.

Полученный при этой пробѣ растворъ хлористаго желѣза фильтруется, остатокъ сохраняется для изслѣдованія по 4), а въ фильтратѣ производятся слѣдующія реакціи:

2) Часть кислой жидкости употребляется для испытанія на содержаніе въ ней металловъ, которые изъ кислаго раствора сѣроводородомъ выдѣляются въ видѣ сѣрнистыхъ металловъ. Къ нимъ принадлежатъ свинецъ и мѣдь, оба находящіеся въ слѣдахъ въ самомъ чистомъ желѣзѣ. Около 5 ccm. полученнаго подъ 1) кислаго раствора хлористаго желѣза осторожно обливаютъ сѣроводородною водою: на мѣстѣ прикосновенія двухъ жидкостей не должно образоваться бураго кольца. По изслѣдованіямъ E. Biltz'a реакція происходитъ только при описанныхъ условіяхъ. При смѣшиваніи раствора съ сѣроводородною водою, какъ это требуетъ фармакопея, получилась бы очень кислая жидкость, изъ которой мѣдь, и особенно свинецъ вовсе не выдѣляются; слѣды этихъ металловъ могли бы такимъ образомъ ускользнуть изъ наблюденія.

3) 10 ccm. выше указаннаго солянокислаго раствора хлористаго желѣза выпариваютъ съ 3 ccm. азотной кислоты до $^1/_3$ его первоначальнаго раствора, для образованія хлорнаго желѣза; затѣмъ разбавляютъ водою вновь до 10 ccm. и осаждаютъ гидратъ окиси желѣза амміакомъ въ избыткѣ, жидкость отфильтровываютъ и къ ней прибавляютъ сѣрнистый аммоній. Темное окрашиваніе указывало бы на мѣдь или свинецъ, которые могли находиться въ желѣзѣ въ видѣ окисей; бѣлая муть зависѣла бы отъ цинка. Для полученія достовѣрныхъ результатовъ является необходимымъ полное превращеніе хлористаго желѣза въ хлорное, потому что амміакомъ вполнѣ осаждаются лишь соединенія окиси желѣза. Чтобы не пропустить цинкъ, требуется амміакъ въ избыткѣ.

4) Полученный подъ 1), нерастворимый въ соляной кислотѣ, остатокъ подвергается дѣйствію азотной кислоты при нагрѣваніи; разбавленный водою растворъ фильтруется и выпаривается до небольшаго остатка, который вновь растворяется въ водѣ и раздѣляется на двѣ части. Къ одной части прибавляютъ сѣроводородную воду. Темное окрашиваніе указывало бы на мѣдь или свинецъ, а именно, на ту часть изъ нихъ, которая находится въ порошкѣ желѣза въ видѣ чистаго металла и, вслѣдствіе этого, не растворилась въ соляной кислотѣ [2]). Къ

---

[1]) Хотя описанный простой способъ совершенно достаточенъ для опредѣленія сѣры, но по отношенію къ мышьяку его нельзя считать удовлетворительнымъ. Во первыхъ, при описанныхъ условіяхъ происходитъ выдѣленіе водорода такъ быстро, что требуется довольно значительной ловкости, чтобы произвести наблюденіе. Затѣмъ, не слѣдуетъ думать, что порошокъ желѣза, выдержавшій описанную пробу, уже на самомъ дѣлѣ свободенъ отъ мышьяка. Напротивъ, успѣхъ при данномъ способѣ зависитъ отъ такого множества случайностей, что даже значительныя количества мышьяка легко могутъ ускользнуть отъ наблюденія.

[2]) Надо припомнить, что въ холодной разведенной соляной кислотѣ растворяются только тѣ металлы, которые съ нею даютъ водородъ, остальные же металлы должны быть предварительно превращены въ окислы. Къ послѣднимъ принадлежатъ мѣдь и свинецъ.

другой части раствора прибавляютъ ѣдкій амміакъ въ избыткѣ. Голубая окраска имѣла бы причиною присутствіе мѣди. Если реакція получилась бы только съ сѣроводородомъ, но не съ амміакомъ, то пришлось бы заключить о присутствіи лишь одного свинца.

5) Опредѣленіе чистаго желѣза. 0,1 g. порошка желѣза растворяютъ, по фармакопеѣ, въ 15 g. разведенной сѣрной кислотѣ, послѣ чего растворъ титруютъ растворомъ марганцовокаліевой соли (1 : 1000), до появленія краснаго цвѣта, болѣе не исчезающаго. При этомъ должно употребляться не менѣе 53,9 ccm. этого реактива, что соотвѣтствуетъ 96% чистаго желѣза.

Этотъ способъ страдаетъ двумя недостатками, послѣдствіемъ которыхъ является неопредѣленность ожидаемаго результата. Во первыхъ, при раствореніи желѣзнаго порошка и при титрованіи вообще, должно быть по возможности устранено дѣйствіе воздуха, окисляющаго закись желѣза въ окись, которая не обезцвѣчиваетъ раствора марганцовокаліевой соли. Затѣмъ требуется каждый разъ приготовленіе свѣжаго раствора марганцовокаліевой соли, или, по крайней мѣрѣ, установленіе содержанія въ немъ соли, такъ какъ растворъ легко разлагается. (См. реактывы). Въ виду этого заслуживаетъ предпочтеніе способъ опредѣленія, предписанный германскою фармакопеею:

1 g. желѣзнаго порошка помѣщаютъ въ колбочку, емкости 100 ccm., обливаютъ 25 ccm. разведенной сѣрной кислоты и поддерживаютъ растворѐніе осторожнымъ нагрѣваніемъ. Послѣ растворенія даютъ остыть, разбавляютъ растворъ до 100 ccm. и фильтруютъ сквозь сухой фильтръ, 10 ccm. фильтрата помѣщаютъ въ стклянку съ притертою пробкою, емкости 100—120 ccm., прибавляютъ растворъ марганцовокаліевой соли до появленія слабаго краснаго окрашиванія, болѣе не исчезающаго, послѣ чего послѣднее удаляется нѣсколькими каплями спирта. Затѣмъ прибавляютъ 1 g. іодистаго калія, дигерируютъ въ плотно закрытой стклянкѣ въ продолженіе $^1/_2$ часа—при 40° и, по охлажденіи титруютъ $^1/_{10}$-нормальнымъ растворомъ сѣрноватистонатріевой соли, при чемъ, для соединенія съ выдѣлившимся іодомъ, должно употребляться не менѣе 17,2 ccm. реактива, до обезцвѣчиванія.

Какъ было изложено при Ferr. carbon. sacchar., 1 ccm. $^1/_{10}$-нормальнаго раствора сѣрноватистонатріевой соли соотвѣтствуетъ = 0,0056 g. металлическаго желѣза (Fe).

$$17{,}2 \times 0{,}0056 = 0{,}0963 \text{ g. металл. желѣза.}$$

Такъ какъ послѣднее количество должно находиться въ 0,1 g. порошка желѣза, то для послѣдняго требуется не менѣе 96% металлическаго желѣза.

Сохраненіе. Порошокъ желѣза сохраняется въ сухихъ стклянкахъ, плотно закрытыхъ пробками. Необходимо защищать его отъ воздуха, содержащаго амміакъ, который его легко располагаетъ къ ржавѣнію.

Физіологическія данныя о желѣзѣ. Желѣзо распространено во всѣхъ трехъ царствахъ природы. Въ царствѣ минеральномъ оно образуетъ главную составную часть многихъ минераловъ (желѣзныхъ рудъ) и представляетъ примѣсь почти ко всѣмъ остальнымъ минераламъ. Оно находится во всякой водѣ въ природѣ и никогда не отсутствуетъ въ почвѣ. Изъ почвы или изъ воды желѣзо переходитъ въ растенія, гдѣ оно составляетъ органическую часть послѣднихъ. Желѣзо образуетъ существенную составную часть хлорофилла, отъ котораго, какъ извѣстно, зависитъ процессъ асси-

жилищи. Посредствомъ растительной пищи и воды желѣзо переходитъ въ животный организмъ, въ которомъ оно исполняетъ весьма важную функцію. Желѣзо содержится во всѣхъ органахъ и выдѣленіяхъ животнаго организма, напр. въ молокѣ, яйцахъ, волосахъ, перьяхъ, желчи, желчныхъ камняхъ, рогѣ, ногтяхъ, хрящахъ, костяхъ, нервахъ и, главнымъ образомъ, въ крови.

Въ крови желѣзо образуетъ, въ видѣ гемоглобина, почти исключительно составъ красныхъ кровяныхъ тѣлецъ, количество которыхъ въ крови находится въ опредѣленномъ отношеніи къ количеству желѣза. Gorup-Besanez полагаетъ количество желѣза въ крови мужчины, имѣющаго вѣсомъ 70 kg., въ 3,077 g.

Благополучіе организма зависитъ отъ присутствія въ крови опредѣленнаго количества желѣза. Выдѣленныя ежедневно при обмѣнѣ веществъ, хотя и небольшія количества желѣза, должны быть возвращены организму, что производится посредствомъ принятія пищи. По Boussingault'y достаточно ежедневно 0,060—0,061 g. желѣза, для удовлетворенія потребности человѣческаго организма въ желѣзѣ; при нормальныхъ условіяхъ такое количество ему доставляется пищею.

При существованіи извѣстнаго болѣзненнаго состоянія организма оказывается недостаточнымъ количество доставляемаго пищею желѣза; въ такихъ случаяхъ желѣзо вводится въ организмъ какъ медикаментъ.

Принципіальное значеніе имѣетъ то, что только самое незначительное количество желѣза, введеннаго въ видѣ медикамента, усваивается организмомъ, остальное же выдѣляется, преимущественно съ испражненіями, въ видѣ сѣрнистаго желѣза, въ слѣдахъ также и съ мочею. Кромѣ мѣстныхъ дѣйствій, свойственныхъ извѣстнымъ препаратамъ желѣза, удаленное дѣйствіе (всосаннаго) желѣза является тоническимъ, т. е. составъ крови улучшается, послѣдствіемъ чего является лучшее питаніе отдѣльныхъ органовъ и, вмѣстѣ съ этимъ, улучшеніе общаго состоянія.

Процессъ всасыванія представляется такъ, что введенныя въ желудокъ или образовавшіяся тамъ растворимыя соединенія желѣза, соединяются съ находящимися въ желудкѣ бѣлковыми веществами въ альбуминаты, которые наконецъ всасываются.

Растворимыя соли окиси желѣза образуютъ будто нерастворимыя альбуминаты, растворимыя соли закиси желѣза — растворимыя; но имѣются доказательства, что въ желудкѣ желѣзистые альбуминаты превращаются въ желѣзные, послѣ чего они только всасываются, что, вообще, желѣзо переходитъ въ кровь въ видѣ окиси.

Металлическое желѣзо превращается кислотами желудочнаго сока, при выдѣленіи водорода, сперва въ желѣзистыя соли, послѣднія должны превратиться въ желѣзныя, поглощеніемъ кислорода, прежде чѣмъ сдѣлаться способными для всасыванія.

Подъ дѣйствіемъ панкреатическаго сока и желчи поступающія въ кишечникъ соединенія желѣза превращаются въ сѣрнистое желѣзо, придающее экскрементамъ зеленовато-черный цвѣтъ; въ кровь переходитъ самая незначительная часть введеннаго въ организмъ желѣза. При какихъ условіяхъ происходитъ всасываніе, пока еще неизвѣстно.

Раньше давали предпочтеніе соединеніямъ закиси желѣза, потому что предполагали, будто они легче всасываются. Но послѣ того, какъ стали считать вѣроятнымъ, что всѣ препараты желѣза въ концѣ концовъ переходятъ въ кровь въ видѣ соединеній окиси, причемъ первыя еще раздражаютъ желудокъ поглощеніемъ у него кислорода, начали примѣнять соли окиси. Изъ послѣднихъ предпочитаютъ, въ свою очередь, такія, которыя съ бѣлковыми веществами желудка вовсе не соединяются, или не образуютъ, по крайней мѣрѣ, нерастворимыя соединенія, напр. Liq. Ferri albuminati, Liq. Ferri peptonati и др.

Металлическое желѣзо (какъ Ferr. pulverat. и Ferr. reduct.) въ послѣднее время не особенно цѣнится, во первыхъ потому, что водородъ, выдѣляющійся при растваореніи его, производитъ вѣтры, затѣмъ и въ виду того, что изъ него сперва образуются соли закиси желѣза, которыя, абсорбируя кислородъ, обременяютъ желудокъ. То же нежелательное дѣйствіе свойственно и самимъ солямъ закиси.

Растворы соединеній желѣза, отличающіеся кислою реакціею и введенные въ полость рта, растворяютъ вещество зуба и образуютъ съ слюною нерастворимыя соединенія, которыя отлагаются на зубахъ въ видѣ чернаго слоя. Растворы желѣзныхъ препаратовъ, не обладающіе кислой реакціею, не обнаруживаютъ этого неудобства при нормальной щелочной реакціи слюны.

Примѣненіе. Желѣзо показывается во всѣхъ тѣхъ случаяхъ, гдѣ содержаніе желѣза въ крови (количество красныхъ желѣзныхъ тѣлецъ) является уменьшеннымъ. Въ виду этого желѣзные препараты являются хорошимъ цѣлебнымъ средствомъ при блѣдной немочи, послѣ потери соковъ и крови, при малокровіи, Витовой пляскѣ, общей слабости, дроженіи членовъ, мигрени, лицевой боли, судорогахъ, истеріи, вса-

каго рода слизетеченіяхъ, чрезмѣрномъ отдѣленіи пота, затѣмъ при всѣхъ болѣзняхъ, для излѣченія которыхъ требуется усиленное образованіе крови, какъ при ракѣ, всѣхъ худосочныхъ состояніяхъ, золотухѣ, рахитѣ и т. д. Неумѣстнымъ оказывается употребленіе желѣза (исключая въ самихъ незначительныхъ количествахъ) при общемъ полнокровіи, при воспалительныхъ, лихорадочныхъ и гастрическихъ страданіяхъ.

---

244. Ferrum reductum.

Ferrum Hydrogenio reductum. Ferrum Quevénne. Возстановленное желѣзо. Reducirtes Eisen. Fer réduit par l'hydrogène. Reduced iron.

Исторія. Возстановленное водородомъ желѣзо было предложено въ 1840 г. Quevénne и Miquelard'омъ какъ лѣкарство и первымъ выпущено въ продажу, но обыкновенно въ очень нечистомъ видѣ. Отсюда препаратъ получилъ названіе Fer de Quevénne.

Возстановленное желѣзо не представляетъ, собственно, чистое металлическое желѣзо, какъ слѣдовало бы предполагать изъ названія; въ немъ имѣется смѣсь металлическаго желѣза съ окись-закисью желѣза Fe_3O_4.

Приготовленіе. Полученіе препарата не представляетъ затрудненій и состоитъ, главнымъ образомъ, въ приготовленіи моногидрата окиси желѣза $F_2O_4H_2$, въ нагрѣваніи послѣдняго въ струѣ чистаго водорода, приблизительно при 500° С., до краснаго каленія и въ охлажденіи возстановленнаго желѣза въ струѣ водорода.

Гидрокись желѣза (моногидратъ окиси желѣза) получается вливаніемъ теплаго раствора хлорнаго желѣза въ сильно разбавленный растворъ ѣдкаго амміака, промываніемъ осадка горячею водою и просушиваніемъ послѣдняго при 110—120° С.

Слѣдующая затѣмъ задача при полученіи чистаго возстановленнаго желѣза заключается въ приготовленіи непрерывной струи чистаго и сухаго водороднаго газа. Этотъ газъ, полученный дѣйствіемъ разведенной сѣрной кислоты на обыкновенный металлическій цинкъ, можетъ содержать сѣроводородъ (изъ сѣрнистой кислоты) и мышьяковистый водородъ. Первый изъ этихъ газовъ образуетъ затѣмъ желѣзо сѣрнистое, второй — мышьяковистое. Водородный газъ очищается, если его пропускаютъ сперва черезъ растворъ уксусносвинцовой соли въ слабомъ растворѣ ѣдкаго натра, затѣмъ черезъ растворъ сѣрномѣдной соли и, наконецъ, черезъ крѣпкую сѣрную кислоту. Свинцовый растворъ поглощаетъ сѣроводородъ, мѣдный растворъ — мышьяковистый водородъ и сѣрная кислота — влагу.

Въ трубѣ изъ стекла, фарфора или желѣза разсыпаютъ тонкимъ слоемъ сухую, растертую въ порошокъ гидрокись желѣза, нагрѣваютъ медленно до краснаго каленія и поддерживаютъ при этой температурѣ все время пропусканія надъ нею водороднаго газа, пока послѣдній еще выходитъ въ видѣ водяныхъ паровъ или насыщенный влагою.

Если выходное отверстіе узко, то выходящая изъ него, вмѣстѣ съ газомъ, влага должна осаждаться въ капельно-жидкомъ состояніи на холодной пластинкѣ, подставленной струѣ газа, во все время реакціи.

Если во время возстановленія температура не будетъ держаться при жарѣ темно-краснаго каленія, то желѣзо очень легко можетъ образовать пирофоръ, т. е. оно загорается и превращается въ окись желѣза, въ прикосновеніи съ воздухомъ, даже совершенно охлажденное.

Если, съ другой стороны, температура превышаетъ темно-красно-калильный жаръ, то, хотя и исключается образованіе пирофорическаго желѣза, но очень легко получается сплавленная масса, вмѣсто нѣжнаго, мелкаго порошка.

Всѣ эти трудности и, сверхъ того, необходимость, имѣть очень сложные и дорогіе аппараты для приготовленія хоть сколько нибудь значительнаго количества, причемъ все таки получается неудовлетворительный препаратъ, служатъ причиною, что приготовленіе возстановленнаго желѣза не можетъ быть произведено въ фармацевтической лабораторіи.

За то можно рекомендовать, для объясненія процесса возстановленія или для упражненія, заниматься приготовленіемъ возстановленнаго желѣза въ небольшомъ количествѣ. При экспериментахъ въ малыхъ размѣрахъ употребляютъ для возстановленія „трубки съ шарами изъ тугоплавкаго стекла“; у кого имѣется сожигательная печь или подобное приспособленіе, можетъ пользоваться тугоплавкими стеклянными трубками, (такъ наз. трубками для сожиганія).

Химическій процессъ. Возстановленіе окиси желѣза посредствомъ водорода выражается въ слѣдующемъ простомъ уравненіи:

$$\underset{\text{окись желѣза}}{Fe_2O_3} + 3H_2 = 3H_2O + \underset{\text{желѣзо.}}{Fe_2}$$

Но раньше было уже упомянуто, что такъ наз. возстановленное желѣзо не есть чистое металлическое желѣзо, а представляетъ собою смѣсь металла съ окись-закисью желѣза. Чѣмъ это объяснить?

Водородный газъ не вліяетъ на желѣзо при 270—280°. Только между 280—300° онъ начинаетъ дѣйствовать на желѣзо возстановляющимъ образомъ, при чемъ окись желѣза превращается въ окись-закись желѣза Fe_3O_4:

$$\underset{\text{окись желѣза}}{3[Fe_2O_3]} + H_2 = 2[Fe_3O_4] + \underset{\text{окись-закись желѣза.}}{H_2O}$$

Образовавшаяся окись-закись желѣза превращается при 400—500° постепенно, при болѣе высокой температурѣ—скорѣе, въ металлическое желѣзо. Затрудненіе заключается теперь въ томъ, чтобы удерживать во все время реакціи надлежащую температуру и, въ виду значительныхъ затрудненій въ этомъ отношеніи, предпочитаютъ препаратъ въ видѣ мелкаго порошка, но съ незначительнымъ содержаніемъ окись-закиси желѣза, продукту, болѣе богатому металломъ, но сплавившемуся въ кусочки. Раньше довольствовались содержаніемъ 75% металла, и наша фармакопея требуетъ уже не менѣе 80% желѣза, между тѣмъ какъ фармакопея германская предписываетъ содержаніе 90% металлическаго желѣза.

Суррогаты возстановленнаго желѣза. Возстановленное водородомъ желѣзо неоднократно старались замѣнить препаратами, приготовленными другими путями:

a) Вмѣсто водорода пользовались во Франціи для возстановленія свѣтильнымъ газомъ. Полученное такимъ образомъ желѣзо содержитъ углеродъ и — если свѣтильный газъ не былъ предварительно очищенъ — сѣрнистое желѣзо.

b) По Zaengerle сплавляютъ щавелевожелѣзистую соль съ желтою кровяною и углекаліевою солями. По охлажденіи очищаютъ образовавшееся возстановленное желѣзо промываніемъ водою. Оно содержитъ много углерода. Такъ какъ при сплавленіи желтой кровяной соли съ поташомъ образуется ціанистый калій, то очень легко можетъ встрѣчаться загрязненіе препарата ціанистымъ каліемъ.

c) Вмѣсто b) употребляютъ также и мелкій порошокъ желѣза, получаемый какъ побочный продуктъ при приготовленіи ціанистаго калія сплавленіемъ желтой кровяной соли съ поташомъ.

d) Желѣзо, возстановленное электричествомъ. Желѣзо, выдѣленное посредствомъ электролиза изъ растворовъ, содержащихъ амміачныя соли, не совсѣмъ чисто; оно содержитъ слѣды азота, въ химическомъ соединеніи, еще не выясненномъ.

Свойства. Возстановленное желѣзо представляетъ мельчайшій, не блестящій порошокъ, который, смотря по содержанію въ немъ окись-закиси желѣза, отличается болѣе или менѣе темно-сѣрымъ цвѣтомъ. Онъ притягивается магнитомъ, такъ какъ металлическое желѣзо, одинаково съ окись-закисью желѣза (магнитная окись желѣза), отличается свойствомъ, сдѣлаться магнетическимъ. Въ разведенной соляной или сѣрной кислотахъ оно растворяется, при выдѣленіи водороднаго газа, неимѣющаго запаха, и образуетъ почти безцвѣтную или слабо-зеленоватую жидкость, содержащую хлористое желѣзо со слѣдами желѣза хлорнаго. Отъ прибавленія капли раствора красной кровяной соли, къ сильно разбавленному раствору желѣза, образуется синій осадокъ. (См. Ferrum pulveratum, стр. 801.) При нагрѣваніи на воздухѣ порошокъ тлѣетъ и превращается въ черную закись-окись желѣза. Оно должно содержать не менѣе 80% металлическаго желѣза.

Испытаніе. Возстановленное желѣзо испытывается такимъ же образомъ, какъ и Ferrum pulveratum, но требованія являются здѣсь болѣе строгими; затѣмъ, при опредѣленіи количества желѣза обращаютъ вниманіе не на все количество, а только на присутствующее здѣсь въ видѣ металла.

1) 2 g. испытуемаго возстановленнаго желѣза растворяютъ, въ колбочкѣ, въ 60 g. разведенной соляной кислоты и поступаютъ, какъ описано при Ferrum pulveratum, стр. 802. Выходящій изъ узкой трубочки газъ не долженъ окрашивать въ продолженіи 5 секундъ, въ черный цвѣтъ бумагу, смоченную растворомъ уксусносвинцовой соли, оно не должно, слѣдовательно, содержать сѣрнистаго желѣза. Испытаніе на мышьякъ производится тѣмъ же неудовлетворительнымъ способомъ, какъ при Ferrum pulveratum.

2) Нерастворимый при этомъ остатокъ въ колбочкѣ не долженъ превышать 0,02 g. = 1%. Онъ собирается на фильтрѣ, промывается водою, просушивается и взвѣшивается.

3) При взбалтываніи 2 g. препарата съ 10 ccm. воды, послѣдняя не должна измѣнять цвѣта лакмусовой бумаги. При посинѣніи красной бумаги порошокъ содержитъ углещелочную соль (Na_2CO_3), происходящую отъ того, что для приготовленія гидрокиси желѣза пользовались угленатріевою солью, которая затѣмъ не была удалена въ достаточной степени промываніемъ.

4) Опредѣленіе чистаго желѣза. Послѣднее заключается въ томъ, что растворъ сулемы растворяетъ лишь находящееся въ препаратѣ металлическое желѣзо, согласно уравненію:

$$2\,HgCl_2 + Fe = 2\,HgCl + FeCl_2$$

а окислы желѣза оставляетъ нерастворенными. 0,3 g. порошка испытуемаго возстановленнаго желѣза обливаютъ въ колбочкѣ съ мѣркою, емкости въ 100 ccm., 60 g. раствора сулемы (1 : 20) и смѣсь нагрѣваютъ въ водяной банѣ въ продолженіе часа, безъ доступа воздуха, при частомъ взбалтываніи. Колбочку закрываютъ пробкою, содержащею короткую стеклянную трубочку, на которую надѣтъ кусочекъ каучуковой трубочки, длиною до 5 ccm., закрытой въ верхнемъ концѣ кусочкомъ стеклянной палочки, а съ боку снабженный короткимъ прорѣзомъ (Bunsen'овскій клапанъ). Этимъ устраняется возможность доступа воздуха

въ колбочку, а допускается безпрепятственный выходъ газа изъ колбочки. Остывшую жидкость разбавляютъ водою до 100 ccm. и фильтруютъ. Затѣмъ берутъ пипеткою 25 ccm. этой разбавленной жидкости, впускаютъ въ фарфоровую чашку, содержащую 10 ccm. разведенной сѣрной кислоты и титруютъ растворомъ марганцовокаліевой соли (1 : 1000) до появленія краснаго окрашиванія, болѣе не исчезающаго при взбалтываніи. При этомъ должно употребляться не менѣе 33,8 ccm. реактива, что приблизительно соотвѣтствуетъ 80% металлическаго желѣза.

По причинамъ, изложеннымъ на стр. 803, и здѣсь можно дать предпочтеніе способу титрованія $^1/_{10}$-нормальнымъ растворомъ сѣрноватистонатріевой соли. 1 g. возстановленнаго желѣза дигеririуютъ въ колобочкѣ съ мѣркою, 100 ccm. емкости, съ 5 g. сулемы и 50 ccm. воды, безъ доступа воздуха, въ водяной банѣ въ продолженіе 1 часа, при частомъ взбалтываніи. По охлажденіи разбавляютъ водою до мѣры (до 100 ccm.) и фильтруютъ сквозь сухой фильтръ. 10 ccm. фильтрата употребляютъ, какъ описано при Ferr. carbon. sacchar., стр. 785 для опредѣленія желѣза.

Такъ какъ 1 ccm. $^1/_{10}$-нормальнаго раствора сѣрноватистонатріевой соли соотвѣтствуетъ = 0,0056 g. металлическаго желѣза, то 80% Fe въ препаратѣ потребуютъ 14,3 ccm. $^1/_{10}$-нормальнаго раствора въ 0,1 g., взятомъ для изслѣдованія:

$$14{,}3 \times 0{,}0056 = 0{,}0800 \text{ g. Fe.}$$

Сохраненіе. Такъ какъ слѣдуетъ считаться съ возможностью развѣнія возстановленнаго желѣза въ сыромъ воздухѣ, то оно сохраняется въ небольшихъ, хорошо закупоренныхъ стклянкахъ.

Примѣненіе. Къ возстановленному желѣзу относится все то, что было сказано уже при порошкѣ желѣза. Но въ видѣ болѣе мелкаго состоянія возстановленнаго желѣза многими врачами полагается, будто онъ легче всасывается, чѣмъ первый.

---

245. Ferrum sesquichloratum.

Chloretum ferricum. Sesquichloretum Ferri. Хлорное желѣзо. Полуторохлористое желѣзо. Eisenchlorid. Ferrichlorid. Perchlorure de fer. Perchloride of iron.

Rp. Ferri sesquichlorati soluti partes mille..... 1000

1000 ч. раствора хлорнаго желѣза, уд. в. 1,280, выпариваютъ въ водяной банѣ до 483 ч., послѣ чего чашку съ густою жидкостью закрываютъ и оставляютъ въ сухомъ и прохладномъ мѣстѣ до тѣхъ поръ, пока все не застынетъ въ твердую массу, которую разбиваютъ на куски и сохраняютъ въ хорошо закупоренныхъ банкахъ, безъ доступа свѣта.

Исторія. Хлорное желѣзо часто встрѣчается въ кратерахъ вулкановъ, какъ продуктъ возгонки. Алхимики его приготовляли возгонкою изъ желѣзнаго купороса и поваренной соли. Basilius Valentinus былъ съ нимъ знакомъ уже въ 15 столѣтіи. Въ 17 столѣтіи оно приготовлялось въ видѣ концентрированной жидкости, Oleum Martis.

Химія. Хлорное желѣзо въ сухомъ видѣ представляетъ нѣсколько видоизмѣненій:

a) Безводное хлорное желѣзо Fe_2Cl_6, получается нагрѣваніемъ желѣзной проволоки въ струѣ сухаго хлорнаго газа. Образовавшееся хлорное желѣзо улетучивается и осаждается въ болѣе холодныхъ частяхъ аппарата въ видѣ блестящихъ кристаллическихъ табличекъ. Послѣднія очень гигроскопичны и улетучиваются уже при нѣсколькихъ градусахъ надъ точкою кипѣнія воды.

b) Кристаллическое хлорное желѣзо $Fe_2Cl_6 + 12H_2O$, получается, если оставляютъ въ сухомъ прохладномъ мѣстѣ водный растворъ, содержащій ровно 60% безводнаго хлорнаго желѣза. Растворъ застываетъ постепенно въ желтую кристаллическую массу, имѣющую составъ $Fe_2Cl_6 + 12H_2O$. Это соединеніе представляетъ препаратъ фармакопеи.

c) Кристаллическое хлорное желѣзо $Fe_2Cl_6 + 5H_2O$, получается, если выше приведенную желтую кристаллическую массу оставляютъ надъ сѣрною кислотою. Кристаллическая масса при этомъ сдѣлается опять жидкою и, при испареніи воды, выдѣляются постепенно изъ раствора красныя, бугорчатыя кристаллическія массы, съ составомъ $Fe_2Cl_6 + 5H_2O$ (или $6H_2O$). Кромѣ того послѣднее соединеніе получается прямо, если растворъ хлорнаго желѣза выпариваютъ въ тепломъ мѣстѣ дальше указанной выше концентраціи 60% F_2Cl_6.

Приготовленіе. Если исходятъ изъ раствора хлорнаго желѣза фармакопеи (Ferr. sesquichlor. sol.), то приготовленіе не представляетъ никакихъ затрудненій.

1000 ч. раствора хлорнаго желѣза помѣщаютъ въ тарированную фарфоровую чашку и выпариваютъ въ водяной банѣ, пока въ остаткѣ не получится 483 ч., затѣмъ помѣщаютъ чашку въ сухое прохладное мѣсто и покрываютъ стекляннымъ колоколомъ или подходящимъ блюдомъ или горшкомъ. Въ продолженіе 1—2 дня содержимое чашки застываетъ въ плотную массу. Застываніе ускоряется, если остывшую до 10—12° массу иногда помѣшиваютъ стекляною палочкою или, еще лучше, въ нее помѣщаютъ нѣсколько кусковъ кристаллическаго хлорнаго желѣза. Когда масса застыла, дно чашки нагрѣвается быстро надъ спиртовымъ пламенемъ, послѣ чего соль легко вынимается изъ чашки въ видѣ плотнаго куска. Въ крѣпкой, холодной и сухой фарфоровой ступкѣ послѣдній разбиваютъ на болѣе мелкіе куски и сейчасъ же помѣщаютъ въ сухія банки, которыя тщательно закупориваются.

Свойства. Кристаллическое хлорное желѣзо фармакопеи содержитъ 60% безводной соли Fe_2Cl_6 и 40% кристаллизаціонной воды. Оно образуетъ желтую, лучистую, бугристо-кристаллическую, сухую массу, легко растворимую въ водѣ, спиртѣ и въ смѣси спирта съ эѳиромъ, образуя желто-красноватые растворы кислой реакціи. Хлорное желѣзо очень гигроскопично, расплывается на воздухѣ, превращается дѣйствіемъ солнечныхъ лучей по бо́льшей части въ хлористое желѣзо и плавится при 35,5°. Металлическаго желѣза въ препаратѣ содержится 20,7%.

Важно для пригодности препарата то обстоятельство, чтобы оно давало прозрачный растворъ въ равной части воды. Болѣе крупныя количества хлорокиси желѣза, которая образуется, если растворъ хлорнаго желѣза слишкомъ сильно выпаривался при чрезмѣрно высокой температурѣ, остаются при раствореніи въ спирто-эѳирѣ въ видѣ нерастворимаго остатка.

При продолжительномъ нагрѣваніи или перегонкѣ препарата выдѣляются сперва вода и хлористый водородъ; затѣмъ возгоняется безводное хлорное желѣзо и въ остаткѣ получается основное хлорное желѣзо (= хлорокись желѣза).

Прочія свойства, а также и испытаніе соли описаны при Ferrum sesquichloratum solutum № 247.

Сохраненіе. Ради его гигроскопическихъ свойствъ, кристаллическое хлорное желѣзо сохраняется въ хорошо закупоренныхъ сосудахъ. Самыми подходящими являются не слишкомъ объемистыя банки, которыя закупориваются пробками; послѣднія еще заливаются парафиномъ. Такъ какъ соль плавится при относительно низкой температурѣ, то выбираютъ прохладное мѣсто сохраненія и, въ виду его чувствительности къ свѣту, помѣщаютъ въ темное мѣсто.

Приѣненіе. Кристаллическее хлорное желѣзо употребляется по 0,05—0,1—0,15 g., по нѣсколько разъ въ день въ пилюляхъ, вмѣстѣ съ солями хинныхъ алкалоидовъ, пепсиномъ, горькими и ароматическими веществами. Какъ хорошее составляющее для пилюль съ хлорнымъ желѣзомъ служитъ Pulv. Rad. Gentianae съ незначительною примѣсью алтейнаго корня и немного глицерина или мягкаго экстракта. Въ остальномъ см. Ferr. sesquichlor. solut.

---

246. Ferrum sesquichloratum cum Ammonio chlorato.

Ammonium chloratum ferratum. Chloretum ferrico-ammonicum. Flores Salis Ammoniaci martiales. Хлорное желѣзо съ хлористымъ аммоніемъ. Eisensalmiak. Fer ammoniacal. Muriate de fer ammoniacal. Fleurs ammoniacales martiales. Ammonio-chloride of iron.

Rp. Ammonii chlorati grosse pulverati partes triginta duas 32
Ferri sesquichlorati soluti partes novem 9

Крупный порошокъ хлористаго аммонія смѣшивается, въ фарфоровой чашкѣ, съ растворомъ хлорнаго желѣза и выпаривается, при постоянномъ помѣшиваніи, въ водяной банѣ, до-суха, послѣ чего соль растираютъ въ порошокъ.

Исторія. Уже въ 15 столѣтіи упоминаетъ Basilius Valentinus о желѣзномъ нашатырѣ, какъ о лѣкарствѣ. Старые химики его получали возгонкою смѣси нашатыря съ желѣзными опилками, затѣмъ съ окисью желѣза. При этомъ выдѣлялись амміакъ и вода, а нашатырь и хлорное желѣзо перегонялись въ различной пропорціи, смотря по степени нагрѣванія. Образующіе верхній слой, нѣжные кристаллы снимались и употреблялись какъ Flores salis Armoniaci martiales, нижніе, купные кристаллы подвергались дѣйствію влажнаго воздуха. При способѣ, введенномъ въ употребленіе въ началѣ этого столѣтія, по которому препаратъ приготовлялся выкристаллизовываніемъ изъ раствора его составныхъ частей, также получался препаратъ неопредѣленнаго состава, такъ какъ большая часть хлорнаго желѣза осталась въ маточныхъ разсолахъ и кристаллы, выдѣляющіеся въ началѣ, содержали гораздо меньше желѣза, чѣмъ образовавшіеся впослѣдствіи. Принятый въ фармакопею способъ, по которому смѣсь нашатыря съ растворомъ хлорнаго желѣза превращается въ сухую массу выпариваніемъ, даетъ препаратъ всегда одинаковаго состава.

Приготовленіе. Приготовленіе не представляетъ затрудненій, только нашатырь слѣдуетъ лучше брать въ видѣ мелкаго порошка, вмѣсто крупнаго, и смѣсь выпаривать при температурѣ, не превышающей температуру водяной бани. При кі-

сколько градусахъ выше улетучивается соляная кислота, и часть хлорнаго желѣза переходитъ въ нерастворимое основное хлорное желѣзо. Такъ какъ растворъ нашатыря эфлоресцируетъ, причемъ выдѣляющіеся кристаллы поднимаются по краямъ сосуда и переходятъ даже черезъ край чашки, затѣмъ, чтобы препятствовать выдѣленію кристалловъ нашатыря, бѣдныхъ желѣзомъ, выпариваніе раствора солей производится при постоянномъ помѣшиваніи. При этомъ тщательно избѣгаютъ употребленія металлическихъ приборовъ, устраняютъ также прямое дѣйствіе солнечныхъ лучей, яркаго дневнаго свѣта, чтобы препятствовать образованію хлористаго желѣза. Совершенно сухая, еще теплая соль быстро растирается въ подогрѣтой, фарфоровой ступкѣ и помѣщается въ сухія банки. Такъ какъ препаратъ употребляется въ самомъ незначительномъ количествѣ, то его приготовляютъ въ собственной лабораторіи.

Свойства. Хлорное желѣзо съ хлористымъ амміакомъ образуетъ кристаллическій порошокъ оранжеваго цвѣта, соляно-вяжущаго вкуса; на воздухѣ сырѣетъ; растворяется въ 3 ч. холодной и въ 1 ч. кипящей воды, образуя прозрачный растворъ кислой реакціи и не оставляя никакого остатка. Отъ дѣйствія свѣта соль разлагается, принимая болѣе свѣтлый цвѣтъ, причемъ хлорное желѣзо отчасти переходитъ въ желѣзо хлористое.

Хлорное желѣзо съ хлористымъ аммоніемъ не представляетъ химическаго соединенія, такъ какъ оно выдѣляется изъ водныхъ растворовъ въ кристаллахъ, съ очень различнымъ содержаніемъ хлорнаго желѣза. При выпариваніи концентрированнаго раствора надъ сѣрною кислотою Fritsche получилъ соль, соотвѣтствующую формулѣ $(NH_4Cl)_4 + Fe_2Cl_6 + 3H_2O$.

Оффицинальный препаратъ содержитъ около 2,5% металлическаго или 7,5% хлорнаго желѣза и 92,5% хлористаго аммонія. Такъ какъ при выпариваніи получается 35 частей, то 2,5% желѣза слѣдуетъ считать за minimum. Изъ этого количества выходитъ также, что хлорное желѣзо находится въ препаратѣ въ видѣ безводной соли Fe_2Cl_6.

Отъ прибавленія къ раствору соли (1 : 100) капли раствора желтой кровяной соли происходитъ синій осадокъ (берлинская синь). — При нагрѣваніи съ растворомъ ѣдкаго кали выдѣляется амміакъ (отъ присутствія нашатыря), и образуется обильный бурый осадокъ водной окиси желѣза, который по промываніи, высушиваніи и прокаливаніи, составляетъ 3,5% по вѣсу. (2,5% Fe = 3,5% Fe_2O_3).

Испытаніе. Если при раствореніи препарата въ 3—4 ч. воды остается коричневый остатокъ, то послѣдній состоитъ изъ гидрокиси желѣза, образовавшейся вслѣдствіе слишкомъ сильнаго нагрѣванія при выпариваніи соли. Послѣ выдѣленія изъ раствора желѣза посредствомъ амміака въ избыткѣ, сѣроводородъ не долженъ вызвать въ фильтратѣ ни мути, ни окрашиванія. Темное окрашиваніе указывало бы на присутствіе мѣди, бѣлое—цинка. —Въ присутствіи сѣрной кислоты растворъ хлористаго барія вызвалъ бы въ растворѣ препарата бѣлую муть. Присутствіе свободной соляной кислоты обнаружилось бы появленіемъ бѣлыхъ паровъ при приближеніи стекляной палочки, смоченной ѣдкимъ амміакомъ. Если по прибавленіи нѣсколькихъ капель раствора красной кровяной соли къ водному раствору препарата сейчасъ-же появляется синее или синевато-зеленое помутненіе, то онъ содержитъ хлористое желѣзо. Слѣды послѣдняго должны считаться неизбѣжными.

Требуемое фармакопеею опредѣленіе количества желѣза производится слѣдующимъ образомъ: 10 g. препарата просушиваютъ сперва въ продолженіе 1 часа при 90° C, отвѣшиваютъ затѣмъ 5,6 g.

сухаго препарата и помѣщаютъ его въ колбочку съ мѣркою, емкости 100 ccm., растворяютъ въ водѣ и разбавляютъ до 100 ccm. 10 ccm. этого раствора помѣщаютъ въ эрленмейеровскую колбочку, прибавляютъ 3 ccm. соляной кислоты и жидкость нагрѣваютъ до кипѣнія. Остывшую жидкость переливаютъ въ стклянку, съ хорошо притертою пробкою, емкости 100—120 ccm., выполаскиваютъ колбочку нѣсколько разъ перегнанною водою, которая также выливается въ стклянку, затѣмъ прибавляютъ 0,3 g. іодистаго калія и дигерируютъ въ закупоренной стклянкѣ при 40° въ продолженіе 1 часа, какъ описано при Ferr. carbonic. saccharat. стр. 785. Наконецъ титруютъ $^1/_{10}$-нормальнымъ растворомъ сѣрноватистонатріевой соли, при чемъ должно израсходоваться, для соединенія съ выдѣлившимся іодомъ, отъ 2,5—2,7 ccm. реактива, до появленія безцвѣтной жидкости.

Въ подкисленной соляною кислотою жидкости хлорное желѣзо перемѣщается съ іодистымъ каліемъ слѣдующимъ образомъ:

$$\underset{162,5}{Fe\,Cl_3} + 3\,K\,J = 3\,K\,Cl + Fe\,J_2 + \underset{127.}{J}$$

Изъ этого слѣдуетъ, что за каждый атомъ (127 вѣсовыхъ частей) выдѣлившагося іода слѣдуетъ считать 1 частицу (162,5 вѣсовыхъ частей) хлорнаго желѣза или 1 атомъ (56 вѣсовыхъ частей) Fe.

Съ другой стороны, перемѣщеніе между іодомъ и сѣрноватистонатріевою солью происходитъ согласно уравненію:

$$\left.\begin{matrix} J_2 \\ \end{matrix}\right| + \begin{matrix} Na \\ Na \end{matrix}\left|\begin{matrix} S_2O_3Na \\ S_2O_3Na \end{matrix}\right. + \begin{matrix} 5\,H_2O \\ 5\,H_2O \end{matrix} = 10\,H_2O + 2\,NaJ + S_4O_6Na_2$$

2 атома іода $2 \times 172 = 254$ — 2 частицы сѣрноватистонатріевой соли $2 \times 248 = 496$ — тетрасѣрнонатріевая соль.

Изъ этого слѣдуетъ, что 248 вѣс. частей сѣрноватистонатріевой соли связываютъ = 127 вѣс. частей іода. — Такъ какъ въ литрѣ $^1/_{10}$-нормальнаго раствора сѣрноватистонатріевой соли находятся = 24,8 g. $Na_2S_2O_3 + 5\,H_2O$, то 1 ccm. этого раствора содержитъ = 0,0248 g. $Na_2S_2O_3 + 5\,H_2O$ и 1 ccm. $^1/_{10}$-нормальнаго раствора сѣрноватистонатріевой соли соотвѣтствуетъ 0,0127 g. іода, а это количество въ свою очередь = 0,0056 g. металлическаго желѣза.

Израсходованными 2,5 ccm. $^1/_{10}$-нормальнаго раствора соотвѣтствуютъ, слѣдовательно = $2,5 \times 0,0056 = 0,014$ g. Fe.

2,7 ccm. соотвѣтствуютъ $2,7 \times 0,0056 = 0,01512$ Fe.

Такъ какъ указанныя количества должны находиться въ 5,6 g. изслѣдуемаго препарата, то получаются слѣдующія уравненія:

$$0,56 : 0,014 = 100 : x \qquad x = 2,5\%\ Fe.$$
$$0,56 : 0,01512 = 100 : x \qquad x = 2,7\%\ Fe.$$

Другими словами: израсходованное количество ccm. $^1/_{10}$-нормальнаго раствора сѣрноватистонатріевой соли указываетъ прямо на процентное содержаніе металлическаго желѣза въ 5,6 g. препарата.

Сохраненіе. Совершенно сухой, еще теплый препаратъ всыпается въ сухія и подогрѣтыя, не очень большія банки изъ темнаго стекла, которыя плотно закупориваются пробками и сохраняются въ темномъ мѣстѣ.

Примѣненіе. Препаратъ соединяетъ свойства нашатыря какъ отхаркивающаго со свойствами желѣза, не причиняя при употребленіи запора. Онъ назначается по 0,1 — 0,6 g. при блѣдной немочи съ одновременнымъ слабымъ или слишкомъ сильнымъ отдѣленіемъ слизистыхъ тканей, при бронхитѣ, золотухѣ, хроническихъ воспаленіяхъ печени и селезёнки, водянкѣ, рахитѣ, діабэтѣ и т. д.

247. Ferrum sesquichloratum solutum.

Solutio s. Liquor Chloreti ferrici. Oleum Martis. Растворъ хлорнаго или полуторохлористаго желѣза. Eisenchloridlösung. Ferrichloridlösung. Sesquichlorure ou Perchlorure de fer liquide. Chlorure ferrique liquide. Chlorure de fer hémostatique. Solution of perchloride of iron.

Rp. Ferri partes sex..... 6
Acidi hydrochlorati puri partes triginta..... 30
Aquae destillatae partes quatuor..... 4
Acidi hydrochlorati puri partes quindecim 15
Acidi nitrici puri partes septem..... 7

Желѣзо (напр. тонкую проволоку) медленно нагрѣваютъ, въ объемистой колбѣ, съ 30 ч. соляной кислоты, до прекращенія выдѣленія газа. Затѣмъ къ раствору хлористаго желѣза прибавляютъ 4 ч. воды, жидкость фильтруютъ, нагрѣваютъ и прибавляютъ еще 15 ч. соляной кислоты. Эту жидкость по немногу вливаютъ, при постоянномъ помѣшиваніи, въ объемистую чашку, содержащую 7 ч. азотной кислоты, и нагрѣваніе продолжаютъ до тѣхъ поръ, пока проба раствора, по разбавленіи водою, отъ прибавленія раствора красной кровяной соли, болѣе не будетъ синѣть. Въ противномъ случаѣ растворъ хлорнаго желѣза насыщаютъ промытымъ хлорнымъ газомъ. Затѣмъ жидкость выпариваютъ въ предварительно взвѣшанной чашкѣ, въ водяной банѣ, до тѣхъ поръ, пока не получится 483 ч. раствора на каждыя 100 ч. содержащагося въ немъ желѣза. Такой растворъ имѣетъ уд. вѣсъ 1,67 и содержитъ 60% хлорнаго желѣза.

Если же въ пробѣ раствора, по разбавленіи 6 ч. воды, окажется еще азотная кислота, то растворъ смѣшиваютъ съ $^1/_2$ ч. по вѣсу воды и снова выпариваютъ до 483 ч. и эту операцію повторяютъ до совершеннаго устраненія азотной кислоты. Наконецъ, къ теплой жидкости прибавляютъ столько воды, чтобы вѣсъ получаемаго раствора составлялъ въ 10 разъ больше, чѣмъ растворенное въ немъ желѣзо.

Исторія. Около 1770 г. Loof'омъ и другими было обращено вниманіе врачей на сильно вяжущія свойства извѣстной до того времени только химикамъ солянокислой окиси желѣза; но лишь благодаря англичанину Reid'у, выпустившему въ 1827 г. спеціальное сочиненіе по этому вопросу, препаратъ сталъ болѣе извѣстнымъ и общеупотребительнымъ.

Приготовленіе. Приготовленіе раствора хлорнаго желѣза не представляетъ большихъ затрудненій и не требуетъ особыхъ матеріальныхъ

затратъ. Оно представляетъ даже много интереснаго и поучительнаго въ химическомъ отношеніи. Способъ фармакопеи очень хорошъ и подробно изложенъ, но въ практикѣ требуетъ незначительныхъ отступленій, указанныхъ ниже. По причинамъ, объясненнымъ на стр. 800, исходнымъ матеріаломъ служитъ или тонкая желѣзная проволока или мелкіе гвозди, даже желѣзные токарныя стружки, но не окалина или желѣзныя опилки.

При употребленіи проволоки, послѣдняя сперва обтирается пропускною бумагою, такъ какъ она обыкновенно намазана минеральными маслами. Затѣмъ требуется, чтобы желѣзо было предоставлено въ избыткѣ дѣйствію соляной кислоты, чтобы растворилось лишь одно желѣзо, но не сопровождающіе желѣзо посторонніе металлы. Проволока предоставляется дѣйствію кислоты, свернутая въ небольшіе пучки. При употребленіи желѣзныхъ токарныхъ стружекъ кислоту наливаютъ небольшими порціями, потому что раствореніе здѣсь происходитъ при сильномъ выдѣленіи газовъ и образованіи пѣны.

Для облегченія работы обливаютъ около 125 ч. желѣза только 525 ч. 25%-соляной кислоты. Если колба при этомъ наполняется не болѣе $^1/_3$, то при употребленіи проволоки или гвоздей прибавляютъ все количество кислоты одновременно. Если же колба наполняется выше половины своего объема, то кислоту прибавляютъ въ 2 пріемахъ, въ 2 часовомъ промежуткѣ. Колба имѣетъ короткую шейку и отверстіе закрывается стекляною воронкою. Употребленіе реторты здѣсь неудобно и затрудняло бы только всѣ манипуляціи. Колбу ставятъ въ песчаную баню, которая затѣмъ нагрѣвается до 90°, или же въ водяную баню. Къ концу процесса растворенія, когда выдѣленіе газовъ становится очень медленнымъ, находящуюся въ песчаной банѣ колбу нагрѣваютъ до кипѣнія его содержимаго.

Выдѣляющійся при этомъ водородъ не чистъ, а напротивъ, очень ядовитъ, почему стараются избѣгать вдыханія его. Колбу ставятъ, слѣдовательно, въ такое мѣсто, гдѣ струя водороднаго газа можетъ выйти безпрепятственно въ дымовую трубу. Приближеніе пламени, или тлѣющей сигары къ отверстію колбы можетъ вызвать взрывъ.

Когда соляная кислота насытилась желѣзомъ, теплый растворъ выливаютъ на тарированный фильтръ, намоченный предварительно водою, колба выполаскивается водою, и послѣдняя, вмѣстѣ съ остаткомъ нерастворившагося желѣза выливается также на фильтръ. Растворъ фильтруется еще въ тепломъ состояніи, такъ какъ при остываніи легко выдѣляются кристаллы хлористаго желѣза. Равнымъ же образомъ употребляютъ теплую перегнанную воду для выполаскиванія колбы. Фильтръ и находящееся на немъ желѣзо промываются теплою перегнанною водою и фильтръ просушивается вмѣстѣ съ желѣзомъ, чтобы посредствомъ взвѣшиванія опредѣлить количество растворенаго желѣза. Если бы было растворено ровно 100 ч. желѣза, то къ фильтрату прибавляютъ 300 ч. соляной кислоты и 120 ч. азотной кислоты. Если же растворилось бы только 98 ч. желѣза, то количество прибавляемыхъ кислотъ узнается слѣдующимъ исчисленіемъ: $100 : 300 = 98 : x\ (= 294)$ и $100 : 120 = 98 : x\ (= 117{,}6)$. Въ такомъ случаѣ слѣдовало бы прибавить 294 ч. соляной и 117,6 ч. азотной кислотъ.

Фильтратъ, т. е. растворъ хлористаго желѣза, помѣщаютъ въ колбу, съ не очень длинною шейкою, которая ею можетъ быть наполнена

до $^2/_3$ объема или, еще лучше, въ объемистую фарфоровую чашку, прибавляютъ выше приведенное, необходимое для превращенія въ хлорное желѣзо количество соляной и азотной кислотъ, закрываютъ колбу стеклянною воронкою и нагрѣваютъ въ водяной или песчаной банѣ до 90° С. Надо остерегаться вдыханія выдѣляющихся здѣсь ядовитыхъ паровъ и газовъ. Чтобы удостовѣриться въ томъ, совершилось ли полное охлораваніе (окисленіе) раствора хлористаго желѣза, приготовляютъ очень слабый растворъ изъ ополасканнаго поверхностно водою кристаллика красной кровяной соли. Въ этотъ растворъ опускаютъ нѣсколько капель содержимаго колбы. Если при этомъ болѣе не показывается синяго окрашиванія, то превращеніе хлористаго желѣза въ хлорное будетъ окончено.

Теперъ выливаютъ содержимое колбы въ тарированную фарфоровую чашку и выпариваютъ до тѣхъ поръ, пока на каждыя 100 ч. растворенаго желѣза не останутся = 483 ч. жидкости. Затѣмъ разбавляютъ жидкость снова водою, выпариваютъ опять до 483 ч. и повторяютъ это до тѣхъ поръ, пока не будутъ удалены послѣдніе слѣды азотной кислоты, узнаваемой описанною ниже, подъ *испытаніемъ*, реакціею съ сѣрною кислотою и мѣднымъ купоросомъ. Повторное выпариваніе имѣетъ цѣлью удаленіе не только избытка азотной кислоты (равно и свободнаго хлора и окисловъ азота), но и лишней свободной соляной кислоты. Указанная цѣль достигается вполнѣ описаннымъ способомъ, но при этомъ разлагаются небольшія количества хлорнаго желѣза, выдѣляя соляную кислоту, такъ что растворъ хлорнаго желѣза, совершенно свободный отъ соляной и азотной кислотъ, въ концѣ концовъ содержитъ немного хлорокиси желѣза. Но пропись фармакопеи имѣетъ въ виду приготовленіе раствора хлорнаго желѣза, совершенно лишеннаго свободныхъ соляной и азотной кислотъ, свободнаго хлора или окисловъ азота, между тѣмъ какъ незначительное содержаніе хлорокиси желѣза допускается, какъ не препятствующая прямой цѣли препарата. Если убѣдились, что растворъ болѣе не содержитъ азотной кислоты, то его выпариваютъ, если нужно, еще разъ и разбавляютъ еще *теплый остатокъ* такимъ количествомъ воды, чтобы получилось 10 разъ больше жидкости, чѣмъ растворенаго въ немъ желѣза; уд. вѣсъ такого раствора равняется = 1,280—1,282.

Другой, но менѣе удобный способъ приготовленія состоитъ въ хлораваніи раствора хлористаго желѣза посредствомъ хлорнаго газа. Полученный изъ 100 ч. желѣза растворъ хлористаго желѣза разбавляютъ до 800 ч. перегнанною водою, нагрѣваютъ до 60—80° С. и пропускаютъ въ него до тѣхъ поръ хлорный газъ, пока растворъ не перестанетъ давать синее окрашиваніе съ растворомъ красной кровяной соли. При пропусканіи хлорнаго газа въ холодный растворъ хлораваніе происходитъ слишкомъ медленно, и часть хлорнаго газа даже проходитъ сквозь растворъ желѣза, не производя никакого дѣйствія. По окончаніи хлораванія жидкость освобождается отъ лишняго хлора кипяченіемъ. Для раствора хлористаго желѣза, полученнаго изъ 100 ч. металлическаго, требуется хлоръ изъ 450 ч. 29%-простой соляной кислоты и 95 ч. марганца. Аппаратъ для выдѣленія хлора снабженъ предохранительною трубкою, вообще, можно пользоваться аппаратами, изображенными на стр. 570 и д.

Способъ, произвести хлораваніе раствора хлористаго желѣза тѣмъ, что растворъ смѣшиваютъ съ соляною кислотою и нагрѣваютъ прямо съ Бертолетовою солью ($K Cl O_3$), не даетъ препарата, соотвѣтствующаго требованіямъ фармакопеи, потому что образующійся при этомъ хлористый калій остается въ растворѣ.

Химическій процессъ, совершающійся при приготовленіи, выражается въ слѣдующемъ видѣ:

1) При дѣйствіи соляной кислоты на желѣзо, послѣднее растворяется въ хлористое желѣзо $Fe Cl_2$, при выдѣленіи водорода:

$$\underset{\text{железо}}{Fe} + \underset{\text{хлористый водородъ}}{2\,HCl} = \underset{\text{водородъ}}{H_2} + \underset{\text{хлористое желѣзо.}}{FeCl_2}$$
56 73

Изъ уравненія

$$56 : 73 = 100 : x \qquad x = 130$$

видно, что для растворенія 100 ч. желѣза требуется = 130 ч. хлористаго водорода (HCl) или (4 × 130) 520 ч. оффициналной 25%-соляной кислоты.

Для превращенія хлористаго желѣза въ хлорное ($FeCl_2$ въ $FeCl_3$) требуется хлора изъ половиннаго количества израсходованной уже соляной кислоты, т. е. еще 260 ч. соляной кислоты. Но въ соляной кислотѣ хлоръ находится въ химическомъ соединеніи, изъ котораго онъ долженъ быть освобожденъ; для этого именно служитъ азотная кислота. Реакція между хлористымъ желѣзомъ, хлористымъ водородомъ и азотною кислотою происходитъ по слѣдующему уравненію:

$$\underset{\substack{\text{хлористое желѣзо}\\ 6 \times 127 = 762}}{6\,FeCl_2} + \underset{\substack{\text{хлористый водородъ}\\ 6 \times 36{,}5 = 219}}{6\,HCl} + \underset{\substack{\text{азотная кислота}\\ 2 \times 63 = 126}}{2\,HNO_3} =$$

$$= \underset{\text{хлорное желѣзо}}{6\,FeCl_3} + 4\,H_2O + \underset{\text{окись азота.}}{2\,NO}$$

100 ч. желѣза даютъ 226 ч. хлористаго желѣза и, согласно уравненію

$$762 : 126 = 226 : x \quad = \quad x = 37{,}3,$$

требуютъ для окисленія = 37,3 ч. HNO_3, или 115 ч. оффициналной 32,5%-азотной кислоты. Это количество кислоты, однако, достаточное по теоретическому исчисленію, связано на практикѣ съ нѣкоторыми неудобствами. Окисленіе хлористаго желѣза занимаетъ слишкомъ много времени и хлопотливаго и тщательнаго ухода, много терпѣнія и въ концѣ концовъ препаратъ все таки содержитъ свободныя кислоты. Въ виду этого берутъ кислоты въ незначительномъ избыткѣ, а именно, какъ указано, на каждыя 100 ч. растворенпаго желѣза 300 ч. 25%-соляной и 120 ч. 32,5%-азотной кислоты, что и согласуется съ прописью фармакопеи. Когда все хлористое желѣзо будетъ превращено въ хлорное, то жидкость, окрашенная во все время реакціи въ характерный буро-черный цвѣтъ (отъ соединенія хлористаго желѣза съ окисью азота, см. стр. 143), сдѣлается буро-желтою и реакція будетъ окончена въ 1—2 часа, причемъ не произошло никакого бурнаго выдѣленія газовъ, всегда имѣющаго мѣсто при употребленіи азотной кислоты въ меньшемъ количествѣ.

Удѣльный вѣсъ и содержаніе безводнаго и кристаллическаго хлорнаго желѣза при 17,5° C. (по Hager'y).

Удѣльный вѣсъ.	Проц. Fe_2Cl_6.	Проц. $Fe_2Cl_6 + 12H_2O$.	Удѣльный вѣсъ.	Проц. Fe_2Cl_6.	Проц. $Fe_2Cl_6 + 12H_2O$.	Удѣльный вѣсъ.	Проц. Fe_2Cl_6.	Проц. $Fe_2Cl_6 + 12H_2O$
1,670	60	100,0	1,415	40	66,6	1,180	20	33,3
1,659	59	98,2	1,403	39	64,9	1,170	19	31,6
1,648	58	96,4	1,390	38	63,2	1,160	18	29,9
1,636	57	94,8	1,376	37	61,5	1,150	17	28,3
1,624	56	93,2	1,364	36	59,9	1,140	16	26,6
1,612	55	91,5	1,352	35	58,2	1,131	15	24,9
1,600	54	89,8	1,340	34	56,6	1,123	14	23,3
1,587	53	88,2	1,328	33	54,9	1,113	13	21,6
1,573	52	86,4	1,316	32	53,2	1,104	12	19,9
1,560	51	84,8	1,304	31	51,6	1,095	11	18,3
1,547	50	83,2	1,292	30	49,9	1,087	10	16,6
1,533	49	81,5	1,280	29	48,2	1,078	9	14,9
1,520	48	79,9	1,268	28	46,6	1,069	8	13,3
1,507	47	78,2	1,256	27	44,9	1,060	7	11,6
1,494	46	76,5	1,245	26	43,2	1,051	6	9,9
1,481	45	74,9	1,234	25	41,6	1,042	5	8,3
1,469	44	73,2	1,223	24	39,9	1,033	4	6,6
1,454	43	71,6	1,212	23	38,3	1,025	3	4,9
1,441	42	69,9	1,202	22	36,6	1,016	2	3,3
1,428	41	68,3	1,191	21	34,9	1,008	1	1,6

Удѣльный вѣсъ растворовъ увеличивается или уменьшается между 8—24° С. при пониженіи и повышеніи температуры на 1° С., при содержаніи безводнаго хлорнаго желѣза:

отъ 50—60%	приблизительно на	0,0008	отъ 30—39%	приблиз. на	0,0005
„ 45—49%	„	„ 0,0007	„ 20—29%	„	„ 0,0004
„ 40—44%	„	„ 0,0006	„ 10—19%	„	„ 0,0003

Свойства. Оффицинальный растворъ хлорнаго желѣза представляетъ собою прозрачную, темно-желто-бурую жидкость, кислой реакціи, почти безъ запаха хлора или соляной кислоты и сильно-вяжущаго вкуса. Уд. вѣсъ 1,280—1,282 при 15° С. соотвѣтствуетъ содержанію 10% металлическаго или 29% безводнаго хлорнаго желѣза или 48,2% $Fe_2Cl_6 + 12H_2O$. При нагрѣваніи растворъ выдѣляетъ соляную кислоту и превращается въ хлорокись, окрашиваясь при этомъ въ болѣе темный цвѣтъ; при охлажденіи жидкость опять дѣлается свѣтлѣе, при чемъ гидрокись снова растворяется въ освобожденной соляной кислотѣ. Если же освободившаяся соляная кислота успѣла улетучиться, то темный цвѣтъ остается. Дневной и, особенно, прямой солнечный свѣтъ возстановляетъ хлорное желѣзо и выдѣляетъ кислородъ. Fe_2Cl_6 распадается на 2 Fe Cl и Cl_2. — Cl_2 и H_2O въ свою очередь даютъ $2HCl + O$. Такъ какъ гидрокись желѣза растворяется въ растворѣ хлорнаго желѣза и съ послѣднимъ образуетъ хлорокись желѣза, то является понятнымъ, почему небольшое количество ѣдкаго кали не выдѣляетъ гидрокиси желѣза изъ раствора хлорнаго желѣза или выдѣлившаяся гидрокись опять растворяется при взбалтываніи. О растворимости гидрокиси желѣза въ растворѣ хлорнаго желѣза см. Liquor Ferri oxychlorati, № 395.

Ѣдкія щелочи (Na OH, KOH, $Ca[OH]_2$, $Ba(OH)_2$ и др.) въ избыткѣ, также и амміакъ, выдѣляютъ изъ раствора хлорнаго желѣза, смотря по даннымъ условіямъ, гидрокиси желѣза различнаго состава. — При прибавленіи къ раствору хлорнаго желѣза достаточнаго количества уксуснонатріевой соли, получается красный растворъ уксусножелѣзной соли, дающій при нагрѣваніи осадки изъ основныхъ уксусножелѣзныхъ солей.

Испытаніе. Для опредѣленія чистоты препарата имѣетъ значеніе, прежде всего, его наружный видъ. Растворъ хлорнаго желѣза долженъ быть желто-бурый, не очень темный, долженъ имѣть предписанный уд. вѣсъ, не долженъ имѣть запаха хлора и не слишкомъ сильнаго запаха соляной кислоты. Тождество препарата опредѣляется тѣмъ, что въ сильно разбавленномъ растворѣ азотносеребряная соль производитъ бѣлый осадокъ, а желтая кровяная соль — синій (берлинскую лазурь). Въ остальномъ предписываются производства слѣдующихъ реакцій:

1) 10 капель испытуемаго раствора распредѣляютъ на слекляной пластинкѣ и къ ней подноситъ палочку, смоченную амміакомъ, при этомъ не должны выдѣляться бѣлые пары. — Въ присутствіи самаго незначительнаго количества свободной соляной кислоты образуются густые пары нашатыря.

2) Надъ отверстіемъ стклянки, содержащей растворъ хлорнаго желѣза, держатъ кусокъ бумаги, смоченной растворомъ крахмала съ іодистымъ цинкомъ; бумага не должна синѣть, иначе препаратъ содержитъ свободный хлоръ. (Надо смотрѣть, чтобы самъ растворъ хлорнаго желѣза не попалъ на бумагу, потому что и онъ выдѣляетъ свободный іодъ).

3) При взбалтываніи 1 ccm. раствора хлорнаго желѣза съ 3 ccm. раствора хлористаго олова, жидкость дѣлается свѣтлою, потому что

хлорное желѣзо переходитъ въ хлористое. Въ этой жидкости не должно происходить въ продоженіе часа бураго окрашиванія, которое указывало бы на присутствіе мышьяка. Это испытаніе Thümmel считаетъ слишкомъ чувствительнымъ.

4) 10 капель раствора хлорнаго желѣза, 10 капель соляной кислоты и 10 ccm. воды смѣшиваютъ и къ смѣси прибавляютъ нѣсколько капель раствора красной кровяной соли, приготовленнаго изъ кристаллика, поверхностно споласканнаго водою: не должно происходить синяго окрашиванія (отъ турнбульской сини), которое имѣло бы причиною присутствіе въ препаратѣ желѣзистой соли. Растворъ реактива приготовляется изъ споласканнаго кристаллика красной кровяной соли, такъ какъ послѣдняя на поверхности легко превращается въ желтую соль.

5) 5 ccm. препарата разбавляютъ 20 ccm. воды, прибавляютъ 7,5 ccm. амміака (въ избыткѣ) и отфильтровываютъ жидкостъ отъ выдѣлившейся гидрокиси желѣза. Фильтратъ, имѣющій сильный запахъ амміака, долженъ быть безцвѣтнымъ, (голубое окрашиваніе указывало бы на мѣдь). Онъ подвергается слѣдующимъ испытаніямъ.

a) 5 ccm. выпариваютъ въ платиновой чашечкѣ, и остатокъ накаливаютъ. Не должно получаться вѣсомаго огнепостояннаго остатка (неорганическія примѣси, напр. соли щелочей, см. приготовленіе стр. 815).

b) 2 ccm. полученнаго подъ 5) фильтрата смѣшиваютъ съ 2 ccm. крѣпкой сѣрной кислоты и помѣщаютъ надъ смѣсью 1 ccm. раствора желѣзнаго купороса такъ, чтобы обѣ жидкости не смѣшивались. Не должно происходить бураго окрашиванія въ видѣ кольца на мѣстѣ соприкосновенія двухъ жидкостей. (Отъ азотной кислоты или окисловъ азота).

c) Къ 10 ccm. (или остатку) фильтрата подъ 5) прибавляютъ 6 ccm. уксусной кислоты и раздѣляютъ на 2 половины. Къ одной половинѣ прибавляютъ растворъ азотнобаріевой соли, къ другой—желтой кровяной соли, при чемъ не должно происходить никакой перемѣны. Появляющееся въ первомъ случаѣ бѣлое помутнѣніе могло бы служить доказательствомъ присутствія сѣрной кислоты; бѣлая муть, вызванная желтою кровяною солью указывала бы на присутствіе цинка, красноватое окрашиваніе — мѣди. Разумѣется, что желѣзо должно быть предварительно удалено.

6) 3 капли раствора хлорнаго желѣза съ 10 ccm. $^1/_{10}$-нормальнаго раствора сѣрноватистонатріевой соли нагрѣваютъ медленно до кипѣнія: при охлажденіи должно выдѣляться нѣсколько хлопьевъ гидрокиси желѣза. При этомъ происходитъ слѣдующее: при смѣшиваніи хлорнаго желѣза съ растворомъ сѣрноватистонатріевой соли жидкость окрашивается въ фіолетовый цвѣтъ и образуется сѣрноватистожелѣзная соль $Fe_2(S_2O_3)_3$. Послѣдняя переходитъ при нагрѣваніи въ сѣрноватистожелѣзистую соль FeS_2O_3 и тетратіоновожелѣзистую соль FeS_4O_6:

1) $2\,Fe_2Cl_6 + 6\,Na_2S_2O_3 = 2\,Fe_2(S_2O_3)_3 + 12\,NaCl$

хлорное желѣзо — сѣрноватистонатріевая соль — сѣрноватистожелѣзная соль.

2) $2\,Fe_2(S_2O_3)_3 = 2\,FeS_2O_3 + 2\,FeS_4O_6$

сѣрноватистожелѣзистая соль — тетратіоновожелѣзистая соль.

Но подобную реакцію производитъ только нейтральное хлорное желѣзо. Въ присутствіи хлорокисей желѣза, поступаетъ въ реакцію только находящееся въ жидкости хлорное желѣзо, присутствующая гидрокись желѣза выдѣляется въ видѣ бурыхъ хлопьевъ.

$2\,[Fe_2Cl_6 + Fe_2(OH)_6] + 6\,Na_2S_2O_3 = 2\,[Fe_2(S_2O_3)_3] + 2\,[Fe_2(OH)_6] + 12\,NaCl.$

Опытомъ устанавливается то, что препаратъ отнюдь не долженъ содержать свободной соляной кислоты, а скорѣе немного хлорокиси желѣза, потому что изъ нейтральнаго препарата, или содержащаго свободную соляную кислоту, не выдѣлились бы хлопья гидрокиси желѣза. (По фармакопеѣ германской).

7) Для опредѣленія количества желѣза смѣшиваютъ 2 g. раствора хлорнаго желѣза съ 2 g. соляной кислоты и 20 g. воды, прибавляютъ 1 g. іодистаго калія и оставляютъ смѣсь при 40° въ хорошо закупоренной стклянкѣ. Затѣмъ титруютъ выдѣлившійся іодъ $^1/_{10}$-нормальнымъ растворомъ сѣрноватистонатріевой соли, причемъ 1 ccm. послѣдняго соотвѣтствуетъ 0,0056 g. металлическаго желѣза (см. Ferrum carbonic. sacchar.).

Для опредѣленія той части желѣза, которая находится въ препаратѣ въ видѣ гидрокиси (хлорокиси желѣза), повторяютъ выше описанное опредѣленіе, но безъ соляной кислоты и узнаютъ количество гидрокиси желѣза изъ разницы между процентами желѣза, полученными двумя опредѣленіями. Хорошее Ferrum sesquichloratum solutum содержитъ 0,4—0,5% $Fe_2(OH)_6$. (E. Schmidt).

Сохраненіе. Въ стклянкахъ съ притертыми пробками въ темномъ мѣстѣ, такъ какъ солнечный свѣтъ возстановляетъ препаратъ въ хлористое желѣзо. Пробку и края штангласа обтираютъ каждый разъ послѣ употребленія, потому что иначе они покрываются подъ дѣйствіемъ амміака воздуха слоемъ окиси желѣза и получаютъ неопрятный видъ.

Примѣненіе. Растворъ хлорнаго желѣза представляетъ, вмѣстѣ съ сухою солью, наиболѣе крѣпкую соль желѣза. Онъ свертываетъ бѣлокъ, и по этому дѣйствуетъ въ неразбавленномъ видѣ какъ прижигающее на раны и слизистыя ткани, въ сильно разбавленномъ видѣ какъ вяжущее. Внутрь онъ вызываетъ сильное воспаленіе желудка. Въ очень слабомъ растворѣ хлорное желѣзо имѣетъ общее дѣйствіе желѣзныхъ препаратовъ, но разстраиваетъ пищевареніе. Растворъ употребляется наружно какъ прижигающее при дикомъ мясѣ, кондиломахъ, дифтеритѣ, какъ кровоостанавливающее, въ разбавленномъ видѣ для впрыскиваній при кровотеченіяхъ. Внутрь очень рѣдко въ видѣ капель или въ пилюляхъ.

Хлорное желѣзо нельзя смѣшивать съ двууглекислою натріевою солью, таннином, настоями, содержащими дубильныя вещества, слизистыми жидкостями, камедью, опіемъ, морфиномъ, Secale cornutum, Ergotinum, бѣлковыми веществами, ртутными солями, мышьякомъ, рвотнымъ камнемъ, Stibium sulfurat. aurant. и. т. д.

Пропитанная растворомъ хлорнаго желѣза и просушенная при обыкновенной температурѣ, пропускная бумага даетъ Charta styptica, пропитанная растворомъ губка — Spongia styptica, употребляемыя для останавливанія крови изъ свѣжихъ ранъ. См. также Gossypium haemostaticum № 309. Растворъ хлорнаго желѣза иногда употребляется для продезинфицированія ранъ. Liqueur du docteur Pravaz представляетъ растворъ хлорнаго желѣза уд. в. 1,245.

---

*248. Ferrum sulfuricum oxydatum solutum.

Solutio s. Liquor Ferri sulfurici oxydati. Растворъ сѣрножелѣзной соли или сѣрнокислой окиси желѣза. Ferrisulfatlösung. Flüssiges schwefelsaures Eisenoxyd. Soluté de persulfate de fer. Solution of persulphate of iron.

Rp. Ferri sulfurici oxydulati puri partes octoginta.. 80
Aquae destillatae partes octoginta..... 80
Acidi sulfurici puri partes quindecim 15
Acidi nitrici puri circiter partes duodeviginti..... 18

Въ объемистую фарфоровую чашку сперва вливаютъ воду и азотную кислоту, затѣмъ мало-по-малу примѣшиваютъ сѣрную

кислоту и, наконецъ, медленно прибавляютъ желѣзный купоросъ, при постоянномъ помѣшиваніи жидкости. Чашку оставляютъ въ продолженіе сутокъ при обыкновенной температурѣ, послѣ чего жидкость нагрѣваютъ до кипѣнія и испытываютъ ее растворомъ красной кровяной соли. Если отъ послѣдней еще произойдетъ синее окрашиваніе, то прибавляютъ еще азотной кислоты, избѣгая избытка ея. Послѣ этого растворъ выпариваютъ до густоты сиропа и разбавляютъ горячею водою до 160 частей, или до уд. вѣса 1,428—1,430.

Исторія. Сѣрножелѣзная соль была введена въ фармацевтическую химію лѣтъ 40 тому назадъ, для замѣненія хлорнаго желѣза и для приготовленія противоядія отъ мышьяка. Французскій фармацевтъ Léon Monsel ее рекомендовалъ какъ хорошее кровоостанавливающее, но теперь она опять почти совсѣмъ вышла изъ употребленія.

Приготовленіе. Пропись фармакопеи даетъ легко и безъ особаго труда хорошій препаратъ, но она связана нѣкоторыми маленькими недостатками въ практическомъ отношеніи. При соблюденіи отношеній и порядка фармакопеи, поступаютъ слѣдующимъ образомъ:

Въ стеклянную колбу, съ короткою шейкою, наполняемую смѣсью не болѣе чѣмъ на $^2/_3$ емкости, или объемистую фарфоровую чашку, вливаютъ сперва 18 ч. чистой азотной кислоты (32,5%) и 80 ч. перегнанной воды и прибавляютъ мало-помалу 15 ч. чистой крѣпкой сѣрной кислоты, наконецъ, желѣзный купоросъ, при постоянномъ помѣшиваніи. Колбу покрываютъ стеклянною воронкою и оставляютъ на сутки въ сторонѣ, иногда взбалтывая; послѣ этого жидкость нагрѣваютъ въ песчаной банѣ до кипѣнія, или до тѣхъ поръ, пока она не сдѣлается прозрачною и темно-бураго цвѣта или, пока каплѣ ея болѣе не произведетъ синяго окрашиванія въ слабомъ растворѣ красной кровяной соли, приготовленномъ ex tempore изъ споласкаинаго поверхностно кусочка соли. Жидкость выпариваютъ въ тарированной фарфоровой чашкѣ, или, еще лучше, въ той же колбѣ до консистенціи жидкаго сиропа, послѣдній растворяютъ въ водѣ, выпариваютъ вновь и повторяютъ эту операцію до тѣхъ поръ, пока не будетъ удалена вся азотная кислота.

Удаленіе лишней азотной кислоты дается довольно трудно простымъ выпариваніемъ, по этому поступаютъ такъ, что сиропообразный остатокъ растворяютъ въ 60 ч. горячей воды и прибавляютъ къ нагрѣтому, почти до кипѣнія, раствору поперемѣнно понемногу раствора желѣзнаго купороса и азотной кислоты, пока въ растворѣ болѣе не окажутся ни солей закиси желѣза, ни азотной кислоты. Послѣ этого удаляютъ находящуюся въ растворѣ основную сѣрножелѣзную соль осторожнымъ прибавленіемъ разведенной сѣрной кислоты, избѣгая только избытокъ послѣдней. Свободный отъ азотной кислоты растворъ разбавляется теплою водою до 160 ч., что соотвѣтствуетъ содержанію въ препаратѣ 10% желѣза.

Химія. Образованіе сѣрножелѣзной соли выражается въ слѣдующемъ уравненіи:

$$\underset{\text{сѣрножелѣзистая соль}}{6\,(Fe\,SO_4 + 7\,H_2O)} + \underset{\text{сѣрная кислота}}{3\,H_2SO_4} + \underset{\text{азотная кислота}}{2\,HNO_3} = \underset{\text{сѣрножелѣзная соль}}{3\,Fe_2(SO_4)_3} + \underset{\text{окись азота}}{2\,NO} + \underset{\text{вода.}}{46\,H_2O}$$

Для превращенія 6 частицъ ($6 \times 278 = 1668$ ч.) кристаллической сѣрножелѣзистой соли въ сѣрножелѣзную, требуются 3 частицы ($3 \times 98 = 294$) сѣрной кислоты и 2 частицы ($2 \times 63 = 126 = 387{,}7$ ч. оффициальной 32,5%—) азотной кислоты. Слѣдовательно, 80 ч крист. сѣрножелѣзистой соли требуютъ ($1668 : 294 = 80 : x =$) 14,1 ч. 100% сѣрной кислоты и $1668 : 387{,}7 = 80 : x =$) 18,5 ч. оффициальной азотной кислоты. Фармакопея предписываетъ около 18 ч. азотной кислоты. Такъ какъ сѣрная кислота обыкновенно содержитъ 94—95% H_2SO_4, то 15 ч. соотвѣтствуютъ требуемому количеству.

Частичный вѣсъ желѣзнаго купороса равняется = 278 и содержитъ 1 атомъ Fe = 56. Препаратъ долженъ содержать 10% металлическаго желѣза, слѣдовательно, приготовленный изъ 80 ч., онъ разбавляется водою до (278 : 56 = 80 : x =)16,115 × 10 = 161,15 ч., что почти соотвѣтствуетъ 160 ч. фармакопеи, при чемъ недостающія 1,15 ч. надо считать на потерю.

Смѣсь желѣзнаго купороса съ азотною и сѣрною кислотами сперва принимаетъ буро-черный цвѣтъ, вслѣдствіе образованія соединенія неизмѣнившейся еще сѣрножелѣзистой соли съ выдѣлившейся изъ азотной кислоты окиси азота (см. стр. 143). При достиженіи довольно высокой температуры, достаточной для полнаго окисленія желѣзистой соли, выдѣляется вдругъ все количество окиси азота, образуя сильную пѣну и выдѣляя красные пары азотноватой кислоты NO_2. Жидкость при этомъ принимаетъ красно-бурый цвѣтъ. Хотя это измѣненіе цвѣта жидкости и можетъ служить доказательствомъ совершеннаго окончанія процесса окисленія, но оно еще провѣряется выше описанною пробою съ свѣжеприготовленнымъ растворомъ красной кровяной соли.

Свойства. Полученный описаннымъ способомъ растворъ сѣрножелѣзной соли представляетъ густоватую, прозрачную, желто-бурую жидкость. При уд. вѣсѣ 1,428—1,430 онъ содержитъ 35,7% безводной сѣрножелѣзной соли $Fe_2(SO_4)_3$, что соотвѣтствуетъ содержанію 10% металлическаго желѣза. Въ остальномъ растворъ обладаетъ всѣми свойствами, описанными при Ferrum sesquichloratum solutum.

Процессъ приготовленія препарата производится подъ хорошей тягой, или на открытомъ воздухѣ, но въ такомъ мѣстѣ, которое не допускаетъ дѣйствія солнечныхъ лучей или прямаго дневнаго свѣта. Надо остерегаться вдыханія ядовитыхъ паровъ, выдѣляющихся при окисленіи препарата.

Испытаніе. Испытаніе раствора сѣрножелѣзной соли простирается на опредѣленіе уд. вѣса, затѣмъ присутствія соли закиси, азотной кислоты, свободной сѣрной кислоты, солей цинка, мѣди и металловъ щелочей. Испытаніе производится, какъ описано при Ferrum sesquichloratum solutum.

Сохраненіе. Растворъ сѣрножелѣзной соли, равно какъ и остальныя соли окиси желѣза, сохраняются въ мѣстѣ, защищенномъ отъ дневнаго свѣта, въ количествѣ не менѣе 500 g.

Примѣненіе. Растворъ сѣрножелѣзной соли употребляется почти исключительно для приготовленія противоядія отъ мышьяка (см. Antidotum Arsenici).

---

249. Ferrum sulfuricum oxydulatum crudum.

Sulfas ferrosus crudus. Ferrum sulfuricum impurum. Vitriolum Ferri s. Martis s. viride crudum. Обыкновенная сѣрножелѣзистая соль. Простой желѣзный или зеленый купоросъ. Eisenvitriol. Grüner Vitriol. Vitriol de fer. Vitriol vert. Vitriol martial. Couperose verte. Green vitriol. Copperas.

Извѣстный съ древнѣйшихъ временъ желѣзный купоросъ представляетъ не маловажный предметъ торговли. Онъ никогда не имѣется въ совершенно чистомъ видѣ, а всегда содержитъ сѣрнокислыя соли

марганца, цинка, мѣди, глинозема и т. д. Хорошій товаръ почти прозраченъ, свѣтло-зеленаго цвѣта, иногда съ синеватымъ оттѣнкомъ, покрытый часто желтоватымъ или буроватымъ налетомъ основной сѣрножелѣзной соли. Онъ образуетъ довольно большія кристаллическія массы, перемѣшанныя мелкими кристаллами и осколками послѣднихъ. Большіе кристаллы считаются самыми лучшими. Мелкій товаръ, покрытый на поверхности буровато-желтымъ налетомъ, равно какъ и черновато-зеленый — не годятся, или могутъ быть примѣняемы только для приготовленія чернилъ и для дезинфекціонныхъ цѣлей.

Простой желѣзный купоросъ растворяется въ 2 ч. холодной и $^3/_4$ ч. кипящей воды, образуя мутноватый растворъ (основная сѣрножелѣзная соль) кислой реакціи и вяжущаго вкуса; не растворяется въ спиртѣ.

Добываніе. Въ странахъ, гдѣ находятся залежи сѣрныхъ колчедановъ (сѣрнистаго желѣза FeS_2), не вывѣтривающіеся колчеданы (купоросный сланецъ) освобождаются отъ части сѣры посредствомъ обжиганія, складывая въ кучи попеременно слои сѣрнистаго колчедана и горючаго матеріала и зажигая послѣдній, причемъ улетучивается часть сѣры (въ видѣ сѣрнистаго газа) и остается болѣе низкая степень соединенія сѣры съ желѣзомъ. Этотъ остатокъ, а непосредственно — вывѣтривающіеся колчеданы (бѣлый колчеданъ, марказитъ) складываются въ кучи на землю, покрытую въ томъ мѣстѣ слоемъ глины, непропускающемъ воду, и имѣющую наклонное положеніе и обливаются здѣсь по временамъ водою, если дождя не достаточно, чтобы держать ихъ постоянно въ сыромъ видѣ. Подъ вліяніемъ атмосфернаго кислорода процессъ окисленія (вывѣтриваніе или образованіе купороса) сѣрнистаго желѣза часто совершается съ такою силою и энергіею, что масса нагрѣвается въ значительной степени, даже иногда загорается. Когда образовалось значительное количество купороса, что узнается тѣмъ, что поверхность кучи покрывается бѣлымъ налетомъ сѣрножелѣзистой соли, кучи выщелачиваются обливаніемъ ихъ водою. Растворъ купороса течетъ въ ямы, находящіяся рядомъ, въ которыя кладутъ старое желѣзо, частью для насыщенія образовавшейся свободной сѣрной кислоты, а частью, чтобы превратить образовавшуюся окись желѣза въ закись. Растворъ перекачиваютъ изъ резервуаровъ въ желѣзныя или свинцовыя сковороды, въ которыхъ также находится старое желѣзо, здѣсь выпариваютъ, освобождаютъ отстаиваніемъ отъ посторонннихъ примѣсей, какъ гипса, глины, песка, окиси желѣза, основной сѣрножелѣзной соли и т. д., затѣмъ выпариваютъ до надлежащей концентраціи и переливаютъ въ деревянныя чаны, въ которыя поставлены деревянныя палочки, для кристаллизаціи. Кристаллическія массы, таблички, выдѣляющіяся на стѣнкахъ и на днѣ чановъ, менѣе чисты, чѣмъ сидящіе на палочкахъ кристаллы въ гроздахъ. На многихъ горныхъ заводахъ желѣзный купоросъ находится растворенным въ рудничныхъ водахъ. Если эти воды содержатъ еще мѣдь, то послѣднюю выдѣляютъ, вставляя въ воду металлическое желѣзо, такъ что рядомъ съ желѣзнымъ купоросомъ еще получается мѣдь. Если сѣрнистые колчеданы еще содержатъ цинковую обманку (сѣрнистый цинкъ), то полученный изъ такихъ колчедановъ желѣзный купоросъ содержитъ примѣси сѣрнокислаго цинка, удаленіе котораго, однако, оказывается довольно затруднительнымъ. Часто препаратъ встрѣчается въ торговлѣ совершенно чернаго цвѣта, какъ „черный купоросъ“, окрашенный отваромъ изъ листьевъ ольхи или чернильныхъ орѣшковъ, такъ какъ по незнанію многіе красильщики даютъ предпочтеніе такому препарату передъ зеленымъ.

Испытаніе. Желѣзный купоросъ, растворенный въ 5 ч. воды, долженъ давать зеленоватаго цвѣта жидкость, въ которой образуется лишь незначительный буроватый осадокъ (основная сѣрножелѣзная соль). Фильтрованная и подкисленная сѣрною кислотою, она смѣшивается съ сѣроводородною водою, при чемъ допускается образованіе лишь слабой, бурой мути, слѣдовательно — присутствіе не болѣе чѣмъ слѣдовъ — мѣди. На присутствіе цинка не обращено вниманіе.

Сохраненіе. Чтобы сохранять за желѣзнымъ купоросомъ его кристаллическое свойство и хорошій видъ, его сохраняютъ въ глиня-

ныхъ или стекляныхъ банкахъ, но не въ деревянныхъ ящикахъ, какъ это часто встрѣчается.

Примѣненіе. Въ фармакопею простой желѣзный купоросъ помѣщенъ ради того, что онъ иногда примѣняется для ваннъ (25—50 g. на ванну) и для дезинфицированія отхожихъ мѣстъ. Въ послѣднемъ случаѣ онъ употребляется въ концентрированномъ растворѣ (1000 g. на 2 кубическихъ метра испражненій) и въ видѣ порошка, въ смѣси съ равною частью гашеной извести. Онъ устраняетъ запахъ тѣмъ, что соединяется съ сѣроводородомъ и амміакомъ и дезинфицируетъ, препятствуя развитію организмовъ, причиняющихъ гніеніе.

250. Ferrum sulfuricum oxydulatum purum.

Sulfas ferrosus purus. Vitriolum Ferri purum. Чистая сѣрножелѣзистая соль. Чистый желѣзный купоросъ. Ferrosulfat. Schwefelsaures Eisenoxydul. Sulfate ou Protosulfate de fer. Sulphate of iron.

Rp. Ferri in filis partes duas 2
Acidi sulfurici puri partes tres 3
Aquae destillatae partes decem 10
Spiritus Vini rectificatissimi 90% circiter partes decem 10

Въ объемистой колбѣ смѣшиваютъ сѣрную кислоту съ водою, прибавляютъ тонкую желѣзную проволоку и медленно нагрѣваютъ до тѣхъ поръ, пока болѣе не будетъ выдѣляться водородный газъ. Затѣмъ теплый растворъ сѣрножелѣзистой соли фильтруютъ въ банку, содержащую около 10 ч. 90%-спирта, при постоянномъ помѣшиваніи. Кристаллическій порошокъ тотчасъ же кладутъ на фильтръ, промываютъ спиртомъ, выжимаютъ и раскладываютъ на пропускную бумагу, для высушиванія.

Исторія. Съ желѣзнымъ купоросомъ были знакомы уже во времена Моисея и пользовались имъ для окрашиванія тканей и для приготовленія чернилъ. Еще 200 лѣтъ тому назадъ существовалъ въ торговлѣ только купоросъ, приготовленный изъ сѣрнистыхъ колчедановъ.

Приготовленіе. Чистую сѣрножелѣзистую соль нельзя приготовить изъ простаго желѣзнаго купороса простымъ перекристаллизованіемъ потому, что постороннія соли, загрязняющія продажный продуктъ ($MgSO_4$, $ZnSO_4$, $CuSO_4$, $MnSO_4$) по большей части оказываются изоморфными съ сѣрножелѣзистою солью, или, по крайней мѣрѣ, выкристаллизовываются вмѣстѣ съ послѣднею изъ общаго раствора. По этому препаратъ приготовляется непосредственно растворѐніемъ металлическаго желѣза въ сѣрной кислотѣ.

Исходнымъ матеріаломъ служитъ кузнечное желѣзо, лучше всего тонкая проволока, очищенная отъ ржавчины обтираніемъ стекляною бумагою, или же пользуются мелкими желѣзными гвоздями.

Въ стеклянной колбѣ приводятъ въ вращательное движеніе 10 ч. перегнанной воды и прибавляютъ медленно 3 ч. чистой крѣпкой сѣрной кислоты. Въ неостывшую еще смѣсь кладутъ очищенную проволоку, свернутую въ небольшіе пучки. Раствореніе желѣза происходитъ при обильномъ видѣленіи водороднаго газа. Такъ какъ водородъ содержитъ слѣды мышьяковистаго водорода и сѣроводорода, то остерегаются неосторожнаго вдыханія его и производятъ операцію или подъ хорошей тягой, или на открытомъ воздухѣ, также не слѣдуетъ приближаться къ нему съ открытымъ огнемъ. Колбу, въ которой производится операція, наполняютъ разведенной кислотою только до $^1/_3$ ея объема. 2 ч. желѣза требуютъ для растворенія 3,6 ч. крѣпкой сѣрной кислоты, но фармакопеею предписываются лишь 3 ч., при чемъ желѣзо оказывается въ избыткѣ. Это дѣлается съ тою цѣлью, чтобы препятствовать образованію солей окиси желѣза. Когда, послѣ помѣщенія всего количества желѣза, и даже нѣкоторое время послѣ того, уже болѣе не замѣчается выдѣленіе пузырьковъ водорода, то остывшую до 25° С. (но не ниже) жидкость выливаютъ на фильтръ, поставленный такъ, чтобы проходящая сквозь него жидкость падала въ 10 ч. 90%-спирта, поддерживаемаго въ движеніи посредствомъ палочки или стекляннаго шпаделя.

Если кислота была бы вполнѣ насыщена желѣзомъ и въ растворѣ не находилась бы свободная кислота, то при фильтрованіи произошло бы окисленіе, т. е. образованіе окиси желѣза, выходящая изъ фильтра жидкость имѣла бы желтый цвѣтъ и выдѣлающаяся изъ спирта соль содержала бы сѣрнокислую окись желѣза. Образовавшійся при этомъ кристаллическій порошокъ собираютъ не на фильтрѣ, а на полотняной цѣдилкѣ, промываютъ здѣсь разведеннымъ спиртомъ, чтобы совершенно удалить свободную кислоту, складываютъ цѣдилку и выжимаютъ осторожно подъ прессомъ, чтобы выжиманіе затѣмъ повторить еще два раза между пропускною бумагою. Наконецъ разсыпаютъ соль на пропускной бумагѣ и почаще перемѣшиваютъ, чтобы удалить послѣдніе слѣды спирта. Въ открытомъ солнечномъ свѣтѣ просушиваніе совершается скорѣе, въ тоже время дѣлается невозможнымъ окисленіе препарата и образованіе окиси желѣза. Сухую соль немедленно помѣщаютъ въ сухія банки, которыя плотно закупориваются. Получается около 8 ч. сѣрножелѣзистой соли.

Спиртная жидкость насыщается известью и спиртъ собирается перегонкою.

Химическій процессъ, совершающійся при приготовленіи препарата, не сложенъ:

$$\underset{\substack{\text{желѣзо}\\ =56}}{Fe} + \underset{\substack{\text{сѣрная}\\ \text{кислота}\\ =98}}{H_2SO_4} + 7H_2O = H_2 + \underset{\substack{\text{кристаллическая}\\ \text{сѣрножелѣзистая соль}\\ =278.}}{FeSO_4} + 7H_2O$$

Растворѐнемъ желѣза въ сѣрной кислотѣ получается сперва концентрированный растворъ сѣрножелѣзистой соли. Такъ какъ послѣдняя въ спиртѣ не растворяется, то при фильтрованіи раствора въ спиртъ она выдѣляется. Эта операція имѣетъ цѣлью полученіе желѣзнаго купороса въ мелкихъ кристаллахъ, которые легко могутъ быть промываемы, затѣмъ — чтобы по возможности сократить операціи кристаллизованія и просушиванія. Послѣдующее затѣмъ промываніе имѣетъ въ виду удаленіе свободной сѣрной кислоты.

Если желаютъ получить сѣрножелѣзистую соль въ крупныхъ кристаллахъ, то поступаютъ слѣдующимъ образомъ: 30 ч. англійской сѣрной кислоты смѣшиваютъ съ 120 ч. перегнанной воды, и оставляютъ на 24 часа въ покоѣ; затѣмъ сливаютъ съ выдѣлившейся сѣрносвинцовой соли и послѣднюю, мутную часть фильтруютъ. Полученную такимъ образомъ разведенную сѣрную кислоту наливаютъ на 20 ч. желѣзныхъ токарныхъ стружекъ, находящихся въ колбѣ или въ чашкѣ. По прекращеніи дѣйствія кислоты при обыкновенной температурѣ, смѣсь нагрѣвается въ

водяной банѣ до окончательнаго прекращенія выдѣленія водорода. — Горячій растворъ сѣрножелѣзистой соли фильтруется затѣмъ черезъ фильтръ, намоченный разведенною сѣрною кислотою, въ сосудъ, содержащій смѣсь 0,8 ч. чистой крѣпкой сѣрной кислоты и 1,6 ч. воды, затѣмъ оставляется для кристаллизаціи. Черезъ 12—24 часа сливаютъ съ зеленыхъ кристалловъ маточный разсолъ, выпариваютъ въ водяной банѣ и оставляютъ снова для кристаллизаціи. Послѣдній маточный разсолъ выливается. Вмѣсто того, чтобы выпаривать маточный разсолъ, къ нему можно прибавлять снова простую сѣрную кислоту и воду и наливать опять на новую порцію желѣзныхъ стружекъ, затѣмъ нагрѣвать по прекращеніи выдѣленія водорода, равно какъ и прежде. Полученный такимъ образомъ свѣжій насыщенный растворъ желѣзнаго купороса опять фильтруется въ горячемъ состояніи въ разведенную сѣрную кислоту (содержащую $^1/_{25}$ вновь прибавленной крѣпкой кислоты) и оставляется для кристаллизаціи. Полученные кристаллы разламываются, помѣщаются въ воронку, отверстіе которой закрыто стекляною палочкою и, послѣ полнаго стеченія маточнаго разсола, промываются 90%-спиртомъ. Съ этой цѣлью закрываютъ воронку внизу пробкою и наливаютъ въ нее столько спирта, чтобы соль была имъ совершенно покрыта. Черезъ нѣсколько часовъ удаляютъ пробку, спускаютъ спиртъ, просушиваютъ кристаллы на пропускной бумагѣ и помѣщаютъ въ плотно закупориваемыя банки.

Прибавленіемъ свободной сѣрной кислоты къ фильтрованному раствору сѣрножелѣзистой соли препятствуется окисленію послѣдней. Промываніе кристалловъ спиртомъ имѣетъ цѣлью удаленіе образовавшейся сѣрножелѣзной соли, которая въ спиртѣ растворяется. Сверхъ того спиртомъ увеличивается прочность препарата.

Свойства. Чистый желѣзный купоросъ, выкристаллизованный изъ воднаго раствора, образуетъ прозрачные, блѣдно-зеленовато-синіе, косоромбоидическіе кристаллы (принадлежащіе къ моноклиномерной системѣ). Оффицинальная соль представляетъ кристаллическій, зеленоватый порошокъ, уд. вѣса 1,83. Она растворяется въ 1,8 ч. воды при средней температурѣ, въ 0,3 — 0,5 ч. при 100°, не растворяется въ спиртѣ и эѳирѣ. Водный растворъ имѣетъ зеленовато-синій цвѣтъ, слабо кислую реакцію и превращается на воздухѣ въ желтую основную сѣрножелѣзную соль, поглощая кислородъ. На воздухѣ кристаллы вывѣтриваются при 30—40° довольно быстро, превращаясь въ почти бѣлую массу. Если кристаллы находятся въ сыромъ мѣстѣ или сами содержатъ немного влаги, то они дѣлаются желто-бурыми, причемъ образуется сѣрнокислая соль окись-закиси желѣза. При нагрѣваніи кристаллы плавятся, теряютъ при 100° $^6/_7$ своей кристаллизаціонной воды, а послѣднюю $^1/_7$ часть, такъ наз. конституціонную воду, отпускаютъ только при 250 — 300° С.

При температурѣ 15—30° С. выдѣляется изъ спирта нормальная сѣрножелѣзная соль съ $7\,H_2O$. Выше 30° С. образуются въ спиртѣ сперва кристаллы съ 5 и 6 частицами H_2O, затѣмъ слѣдуютъ, по мѣрѣ того какъ спиртъ разбавляется водою, кристаллы съ $7\,H_2O$. — Тою же формулою ($FeSO_4 + 7\,H_2O$, частичный вѣсъ = 278) обладаетъ соль, выкристаллизованная изъ воднаго раствора при обыкновенной температурѣ. Mitscherlich замѣтилъ, что изъ крѣпкаго воднаго раствора при 80° выкристаллизовалась соль въ прямыхъ ромбическихъ столбикахъ съ 4 частицами воды. Такая же соль получается, будто, при кипяченіи со спиртомъ обыкновенной кристаллической сѣрножелѣзистой соли. При накаливаніи она вначалѣ теряетъ воду, затѣмъ образуется, при выдѣленіи сѣрнистаго газа, основная сѣрножелѣзная соль, при дальнѣйшемъ повышеніи температуры уходитъ сѣрная кислота и остается окись желѣза, такъ наз. Colcothar Vitrioli, Caput mortuum. Сѣрножелѣзистая соль содержитъ 20,2% желѣза, 34,5% сѣрной кислоты 45,3% воды.

Испытаніе. Хотя желѣзный купоросъ не трудно узнаваемъ по своему внѣшнему виду, но фармакопея приводитъ слѣдующія реакціи

тождества: въ сильно разбавленномъ водномъ растворѣ соли, напр. 1 : 500, растворъ красной кровяной соли производитъ синій осадокъ турнбульской сини, а растворъ азотнобаріевой соли—бѣлый осадокъ сѣрнобаріевой соли. Оба раствора нерастворимы въ соляной кислотѣ. Появленіе ихъ служитъ признакомъ, что присутствуетъ соль закиси желѣза и сѣрная кислота. Для испытанія на посторонніяпримѣси предписаны слѣдующія реакціи:

1) Свѣже приготовленный вскипяченною и остывшею водою растворъ (1 : 10) долженъ быть прозрачный, зеленоватаго цвѣта, почти безъ дѣйствія на синюю лакмусовую бумагу. Надо замѣтить, что сѣрножелѣзистая соль вообще окрашиваетъ въ красный цвѣтъ синюю лакмусовую бумагу, но сильно кислая реакція имѣла бы причиною присутствіе свободной сѣрной кислоты.

2) Растворъ 3 g. испытуемой соли въ 30 ccm. воды подкисляютъ нѣсколькими каплями сѣрной кислоты и окисляютъ азотною кислотою или бромною водою, осторожно нагрѣвая, для образованія соли окиси. Затѣмъ растворъ взбалтываютъ съ избыткомъ амміака, для выдѣленія всего желѣза и фильтруютъ. Фильтратъ долженъ быть a) безцвѣтный; голубое окрашиваніе указывало бы на присутствіе мѣди; не долженъ b) измѣняться отъ прибавленія сѣроводорода; бѣлый осадокъ состоялъ бы изъ цинка; c) при выпариваніи и накаливаніи не должно получиться вѣсомаго остатка. Послѣдній могъ бы образоваться изъ солей магнія, кальція или щелочныхъ металловъ.

Къ этимъ пробамъ прибавляютъ еще слѣдующую: при нагрѣваніи 1 g. препарата съ 5 ccm. раствора ѣдкой щелочи не должно ощущаться запаха амміака, чѣмъ доказывалось бы присутствіе очень похожей на видъ сѣрножелѣзисто-амміачной соли $FeSO_4 (NH_4)_2 . SO_4 + 6 H_2O$.

Сохраненіе. Оффицинальная, полученная осажденіемъ посредствомъ спирта, хорошо просушенная соль держится отлично въ плотно закупоренныхъ, не очень объемистыхъ стеклянныхъ банкахъ, но присутствіе самаго ничтожнаго количества влаги или свободной кислоты предрасполагаютъ соль къ окисленію, кристаллы покрываются бурымъ налетомъ и дѣлаются невзрачными. По этому является необходимымъ, тщательно просушенную соль помѣстить въ сухія и не очень объемистыя банки и послѣднія тщательно закупоривать. Такимъ образомъ препаратъ сохраняется отлично въ продолженіе нѣсколькихъ лѣтъ.

Примѣненіе. Чистая сѣрножелѣзистая соль принадлежитъ къ сильнымъ препаратамъ желѣза и задерживаетъ, главнымъ образомъ, выдѣленія слизистыхъ оболочекъ въ пищеварительныхъ путяхъ. Въ большихъ дозахъ она дѣйствуетъ какъ прижигающее и вызываетъ воспаленіе слизистой оболочки желудка. Ее даютъ внутрь по 0,05—0,1—0,2 g. по 3—5 разъ въ день при внутреннихъ кровотеченіяхъ, хроническихъ катаррахъ кишечнаго канала, легкихъ и моче-половыхъ органовъ, при хлорозѣ, глистахъ. Наружно она употребляется какъ вяжущее для впрыскиваній, промываній и т. д. при обильномъ выдѣленіи слизи, кровотеченіяхъ изъ носа, при разрыхленіи соединительной ткани, бѣльмѣ и т. д. Въ фармаціи соль употребляется для приготовленія различныхъ препаратовъ желѣза и какъ реактивъ.

О дѣйствіи желѣза и его препаратовъ все необходимое было сказано на стр. 803.

251. Ferrum sulfuricum oxydulatum purum siccum.

Чистая сухая сѣрножелѣзистая соль. Entwässertes Ferrosulfat. Entwässerter Eisenvitriol. Protosulfate de fer desséché. Dry sulphate of iron.

100 частей чистой кристаллической сѣрножелѣзистой соли, Ferrum sulfuricum oxydulatum purum, № 250, мало-по-малу нагрѣваютъ, въ предварительно взвѣшанной фарфоровой чашкѣ, сперва при 30—40°, а потомъ на водяной банѣ до тѣхъ поръ только, пока не произойдетъ отъ 35—36% убыли въ вѣсѣ взятой соли, т. е. пока не получится отъ 65—64 ч. сухой соли.

Кристаллическая сѣрножелѣзистая соль $FeSO_4 + 7H_2O$ состоитъ изъ 54,68% безводной сѣрножелѣзистой соли и 45,32% воды.

$FeSO_4$	152	54,68%
$7H_2O$	126	45,32%
	278	100,00%.

При нагрѣваніи кристаллической соли до 30—40° она вывѣтривается, причемъ зеленые кристаллы медленно покрываются слоемъ бѣлой сѣрножелѣзистой соли, лишенной нѣкоторой части воды. При продолжительномъ нагрѣваніи до 100° С. уходятъ 38,85% воды. Эти 38,85% соотвѣтствуютъ ровно 6 частицамъ, такъ что высушенная при 100° соль имѣетъ химическій составъ $= FeSO_4 + H_2O$. Послѣдняя частица уходитъ только при 300°, при чемъ соль отчасти разлагается. По этому послѣдняя частица называется „конституціонною водою“. Легко удаляемыя 6 частицъ называются „кристаллизаціонною водою“.

Препаратъ получается слѣдующимъ образомъ: сѣрожелѣзистая соль (въ видѣ крупнаго порошка) помѣщается между пропускною бумагою, приблизительно 0,5 ccm. толстымъ слоемъ, въ теплое мѣсто, температура въ которомъ, однако, не превышаетъ 20—30° С. При температурѣ, превосходящей 45°, соль плавится въ массу. Мелкіе кристаллики вывѣтриваются въ скоромъ времени и болѣе уже не плавятся при нагрѣваніи въ водяной банѣ. Здѣсь порошокъ оставляется $1^1/_2$ — 2 дня, причемъ онъ иногда помѣшивается, затѣмъ нагрѣвается еще въ песчаной банѣ до 120° въ продолженіе часа, послѣ чего уже навѣрное можно считать оконченнымъ испареніе 6 частицъ воды. Соль, высыпанная въ взвѣшанную фарфоровую чашку, провѣряется относительно потери въ вѣсѣ и можетъ считаться достаточно обезвоженною, когда изъ 100 частей осталось 64 части. Совершенно освобожденная отъ всѣхъ 6 частицъ кристаллизаціонной воды, она дала бы въ остаткѣ 61,15%.

При нагрѣваніи кристаллическаго порошка прямо въ водяной банѣ соль легко плавится, несмотря на всѣ мѣры предосторожности. Сплавленную соль слѣдуетъ затѣмъ растереть въ порошокъ.

Сухая соль имѣетъ видъ бѣлаго порошка, содержащаго еще около 15% воды. Въ водѣ она растворяется медленно, но безъ остатка. При раствореніи жидкость нагрѣвается, а изъ раствора выдѣляются послѣ выпариванія опять кристаллы сѣрножелѣзистой соли $FeSO_4 + 7H_2O$. Одна часть сухой соли соотвѣтствуетъ 1,553 ч. кристаллизованной и на оборотъ, 1 ч. кристаллизованной соотвѣтствуетъ 0,644 ч. первой.

Сохраненіе. Въ хорошо закупоренной банкѣ, такъ какъ препаратъ изъ воздуха притягиваетъ влагу и снова превращается въ кристаллическую сѣрножелѣзистую соль.

Примѣненіе. Для приготовленія желѣзныхъ пилюль.

---

*252. Flores.

Цвѣты. Blüthen. Fleurs. Flowers.

Цвѣты должны быть собираемы въ началѣ ихъ расцвѣтанія, при хорошей погодѣ, и тотчасъ же высушиваемы безъ доступа солнечныхъ лучей.

Сушеныя цвѣты сохраняются въ плотно закрытыхъ деревянныхъ или жестяныхъ ящикахъ или обвязанныхъ банкахъ, въ сухомъ мѣстѣ, защищенномъ отъ пыли, насѣкомыхъ и солнечныхъ лучей.

Всѣ цвѣты должны имѣть надлежащій видъ, цвѣтъ, свойственный имъ запахъ и вкусъ; не должны быть залежалыми и испорченными сыростью и насѣкомыми. Цвѣты давняго сбора должны быть замѣняемы свѣжесобранными.

Общія замѣчанія. Считаемъ не лишнимъ, собрать въ одно мѣсто нѣсколько общихъ замѣчаній относительно происхожденія и состоянія лѣкарственныхъ веществъ, чтобы при дальнѣйшемъ изложеніи довольствоваться одними лишь указаніями.

Лѣчебное дѣйствіе веществъ растительнаго происхожденія находится въ зависимости отъ содержанія въ нихъ извѣстныхъ химическихъ соединеній (впрочемъ пока еще не вездѣ точно изслѣдованныхъ и опредѣленныхъ), встрѣчающихся въ различныхъ частяхъ растенія, въ различномъ количествѣ. Содержаніе этихъ дѣйствующихъ началъ въ растеніи зависитъ отъ многочисленныхъ условій, которымъ подвергается оно во время своего развитія. Условія эти, въ свою очередь, часто измѣняются подъ вліяніемъ состава почвы, при прозябаніи растенія въ дикорастущемъ состояніи или подъ вліяніемъ культуры. — Наконецъ, не маловажную роль играютъ, при сохраненіи въ возможной цѣлости за оффициналнымъ растительнымъ товаромъ его дѣйствующихъ началъ, способы и время сбора, сушка товара, послѣдовательная очистка и дальнѣйшая обработка, наконецъ и его храненіе.

Сборъ производится въ такое время, когда части растенія, доставляющія оффициналный товаръ, отличаются наибо́льшимъ содержаніемъ его дѣйствующихъ началъ. Послѣднее не всегда можно опредѣлить съ точностью, но опытъ намъ говоритъ, что въ большинствѣ случаевъ оно совпадаетъ съ періодомъ полнаго развитія растенія, или соотвѣтственныхъ частей его. Такъ напр. цвѣтки являются наиболѣе богатыми содержаніемъ въ началѣ или во время полнаго ихъ расцвѣ-

танія, листья и цѣлыя растенія (травы) — въ то же время, плоды и сѣмена — въ совершенно зрѣломъ видѣ, подземныя части, — корни и корневища — во время вегетаціоннаго покоя, корки — по окончаніи и передъ началомъ періода весенняго движенія сока.

Изъ этихъ правилъ существуютъ, однако, исключенія, указанныя въ текстѣ, въ каждомъ отдѣльномъ случаѣ, при описаніи отдѣльныхъ веществъ. Примѣромъ могутъ здѣсь служить Flores Lavandulae, которые оказываются болѣе ароматными передъ полнымъ расцвѣтаніемъ, Folia Digitalis оказываются болѣе дѣйствительными, будучи собранными съ отцвѣтшаго растенія, Piper nigrum и Cubebae содержатъ болѣе аромата въ незрѣломъ видѣ. По изслѣдованіямъ v. Schroff'a, Fructus Conii содержатъ болѣе всего алкалоидовъ передъ созрѣваніемъ, Tubera Colchici — во время цвѣтенія (осенью), Rhizoma Filicis, Tubera Aconiti и Radix Belladonnae — въ концѣ (въ сентябрѣ). Cortex Quercus содержитъ наибо́льшее количество дубильнаго вещества весною.

Не маловажное вліяніе на образованіе въ растеніяхъ дѣйствующихъ началъ имѣетъ мѣстность, т. е. географическое положеніе, климатъ, составъ почвы. Дѣйствующія здѣсь условія въ большинствѣ случаевъ не поддаются объясненію.

Rhizoma Valerianae напр., собранная на сухой, каменистой почвѣ, содержитъ болѣе эѳирнаго масла, нежели выросшая въ тѣнистомъ и влажномъ мѣстѣ. На островѣ Исландіи, ядовитая у насъ трава аконита оказывается совершенно свободною отъ свойственныхъ ей дѣйствующихъ началъ, такъ что употребляется тамъ какъ овощь. Относительно Radix Rhei существуютъ подобныя наблюденія, но здѣсь, впрочемъ, пока еще не опредѣлено тождество видовъ. (Отсутствіе слабительнаго дѣйствія у ревеннаго корня изъ Бессарабіи, изслѣдованнаго Ив. Мербицомъ, см. Фарм. Журн. 1893, № 16, стр. 241).

Подобнымъ же образомъ, но еще болѣе интенсивно, измѣняетъ культура количество дѣйствующихъ началъ въ растеніи, то увеличивая, то уменьшая послѣднее, иногда даже совершенно уничтожая.

Такъ напр., культивированные въ Ость-Индіи и на Явѣ хинные деревья оказываются значительно богаче алкалоидами, чѣмъ на своей родинѣ, въ южной Америкѣ. Различные виды губоцвѣтныхъ и зонтичныхъ растеній, культивированные для полученія лѣкарственныхъ веществъ, оказываются болѣе богатыми эѳирными маслами и различными смолистыми веществами, нежели въ дикорастущемъ состояніи. За то множество растеній, отличающихся сильнодѣйствующими составными частями, въ культурѣ лишаются послѣднихъ или совершенно или, по крайней мѣрѣ, въ значительной степени. Культивированный въ садахъ аконитъ лишается почти всякой ядовитости. Фармакопея наша требуетъ употребленіе листьевъ всѣхъ наркотическихъ растеній, собранныхъ съ дикорастущихъ экземпляровъ.

Здѣсь, однако, играетъ крупную роль періодъ развитія растенія. Торей (1869) напр. нашелъ въ листьяхъ Hyoscyami nigri съ дикорастущаго растенія до и во время цвѣтенія содержаніе алкалоидовъ больше (0,031% и 0,039%), нежели въ листьяхъ культивированнаго растенія, собранныхъ въ то же время (0,023% и 0,027%). Во время же созрѣванія плодовъ получился обратный результатъ, листья культивированной бѣлены оказались богаче гіосціаминомъ (0,032%), чѣмъ листья дикорастущей травы (0,030%).

Высушиваніе и дальнѣйшая обработка. Немногія растенія и части растеній поступаютъ въ употребленіе непосредственно (напр. Herba Cochleariae, Fructus Cerasorum, Fr. Rubi Idaei, Fr. Ribium, Fr. Oxycocci и др.), бо́льшая же часть подвергается предварительному высушиванію и различнымъ другимъ операціямъ, съ цѣлью сохраненія и для того, чтобы придавать имъ болѣе красивый видъ и удобную форму для продажи и пересылки.

Высушиваніе имѣетъ въ виду, прежде всего, возможно полное удаленіе воды изъ растенія, находящейся тамъ въ различномъ количе-

ствѣ, зависящемъ отъ степени развитія, отъ почвенныхъ, климатическихъ, культурныхъ и другихъ условій.

Среднее количество воды, т. е. потеря въ вѣсѣ при высушиваніи, составляетъ (по J. Moeller'у) въ

листьяхъ	85 — 55%,	чаще всего 80%
цвѣткахъ	80 — 70%	„ „ 75%
травахъ	92 — 65%	„ „ 70 — 75%
коркахъ и деревьяхъ	60 — 40%,	чаще всего 45%
подземныхъ частяхъ	80 — 60%,	„ „ 65%.

Просушенныя на воздухѣ растенія все таки не совсѣмъ лишаются воды, они содержатъ, смотря по влажности окружающаго воздуха, отъ 10—16% такъ наз. гигроскопической воды.

Kennedy опредѣлилъ въ 1872 г. количество воды въ цѣломъ ряду сухихъ растительныхъ веществъ, употребляемыхъ въ медицинѣ. Количество воды колеблется по его изслѣдованіямъ въ общемъ между 8 — 16%, въ частности въ корняхъ между 9 — 16%, въ травахъ между 10 — 14%, въ листьяхъ между 9 — 16%, въ цвѣтахъ между 10 — 14%, въ стебляхъ и деревьяхъ между 10 — 12%, въ коркахъ между 9 — 15%, въ сѣменахъ оно составляетъ 10%.

Собственно высушиваніе производится или на воздухѣ, на спеціально приспособленномъ для этой цѣли чердакѣ, или при помощи искусственнаго тепла, въ сушильныхъ шкафахъ или камерахъ. Оба способа могутъ быть иногда соединены, причемъ растенія предварительно просушиваются на воздухѣ, а затѣмъ уже высушиваются окончательно въ сушильномъ аппаратѣ.

На чердакѣ высушивается большая часть собираемыхъ у насъ матеріаловъ. Чердакъ долженъ быть по возможности защищеннымъ отъ проникновенія на него пыли и дождя, снабженнымъ хорошею вентиляціею и чистымъ деревяннымъ поломъ. Растенія разсыпаются прямо на полъ, или на рамки, обтянутыя полотномъ, въ возможно тонкомъ слоѣ и часто переворачиваются, для успѣшнаго удаленія влаги. Вещества различнаго происхожденія, помѣщенныя рядомъ, снабжаются надлежащими сигнатурками и надписями.

Прямо на солнцѣ у насъ обыкновенно растеній не сушатъ, такъ какъ подъ непосредственномъ дѣйствіи солнечныхъ лучей многія изъ нихъ подвергаются существеннымъ измѣненіямъ, теряютъ цвѣтъ и т. д. Но здѣсь можно произвести комбинацію съ предыдущимъ способомъ, причемъ свѣже собраннымъ растеніямъ даютъ слегка просохнуть въ тѣни и затѣмъ досушиваютъ окончательно на солнцѣ.

Искусственное тепло доходитъ обыкновенно въ сушильномъ шкафу до температуры около 30 — 50° C. Нѣкоторыя вещества сушатся прямо надъ огнемъ, напр. рыльца шафрана.

Очень практичнымъ оказался способъ высушиванія въ сушильной камерѣ, описанной въ 1845 году Pettenkofer'омъ, представляющей собою обширное свѣтлое помѣщеніе, въ которомъ посредствомъ воздушнаго отопленія поддерживается температура около 40 — 50° C. и, которое устроено такъ, что поступающій снизу теплый воздухъ вытѣсняетъ на верху, черезъ особыя отверстія, воздухъ, уже охлажденный въ камерѣ и насыщенный водяными парами. Растенія разсыпаются на рамкахъ, въ рѣшетахъ и т. п. около отверстій, изъ которыхъ выходитъ нагрѣтый воздухъ.

Которому изъ выше указанныхъ способовъ принадлежитъ предпочтеніе, зависитъ отъ свойствъ даннаго вещества, причемъ руководителемъ служитъ опытъ.

Собранные при ясной погодѣ, нѣсколько (2—3) часовъ послѣ восхода солнца, послѣ испаренія росы, листья и травы высушива-

ются тотчасъ же на чердакѣ или въ шкафу при 40—45° C. Мелкія цвѣтущія растенія соединяются въ небольшія пучки и развѣшиваются на шнуркахъ.

Равнымъ же образомъ поступаютъ съ цвѣтками и частями цвѣтковъ (почками). Очень выгоднымъ оказывается, раскладывать послѣдній тонкимъ слоемъ между двумя листами бумаги и подвергать теплу въ сушильномъ шкафу. Плоды и сѣмена высушиваются или на открытомъ воздухѣ или въ шкафу, корки—обыкновенно на воздухѣ. Подземныя части (корни и корневища) очищаются предварительно отъ земли, нѣкоторыя быстро споласкиваются холодною водою, послѣ чего высушиваются на воздухѣ или въ сушильнѣ. Высушиваніе сочныхъ и мясистыхъ частей ускоряется расщепленіемъ ихъ на куски по длинѣ (Radix Gentianae) или на поперечныя, или продольныя пластинки, (Radix Calumbae, Rhizoma Zedoariae).

Ту же цѣль имѣютъ соскабливаніе и удаленіе наружныхъ слоевъ нѣкоторыхъ подземныхъ частей (Radix Altthaeae, R. Glycyrrhizae, Rhizoma Iridis, Rh. Rhei), нѣкоторыхъ корокъ (Cortex Cinnamomi, C. Quillajae) и плодовъ (Fructus Colocynthidis). Сюда относится также простое удаленіе боковыхъ корней, корневыхъ мочекъ, остатковъ листьевъ и стеблей и т. д.

При высушиваніи и очищеніи растительнаго матеріала послѣдній часто подвергается существеннымъ физическимъ и химическимъ измѣненіямъ. Прежде всего происходитъ уменьшеніе въ объемѣ, послѣдствіемъ чего является измѣненіе внѣшняго вида, преимущественно поверхности, и консистенціи даннаго предмета. Степень этихъ измѣненій зависитъ съ одной стороны отъ количества воды, находящейся въ свѣжемъ растеніи, затѣмъ отъ свойствъ ткани и содержимаго послѣдней. При этомъ оказывается, что деревянистыя части мало сокращаются и незначительно измѣняютъ свою форму, теряя даже и много воды, между тѣмъ, какъ сочные листья и плоды часто измѣняются до неузнаваемости. Корни и плоды, содержащіе крахмалъ, остаются мягкими и мучнистыми (хотя и не всегда: напримѣръ Tubera Jalapae), между тѣмъ какъ части растенія, содержащія слизь, при высушиваніи дѣлаются твердыми и роговидными.

Часто наблюдаются при высушиваніи растенія значительныя измѣненія въ его химическомъ составѣ, которыя не всегда могутъ быть подвергнуты точному опредѣленію. Послѣдствіемъ этихъ измѣненій являются различія въ цвѣтѣ, между свѣжимъ и сухимъ матеріаломъ. Легче всѣхъ другихъ составныхъ частей разлагаются встрѣчающіеся довольно часто глюкозиды, къ которымъ примыкаютъ нѣкоторые алкалоиды. Примѣромъ могутъ служить Folia Digitalis и растенія, содержащія группу алкалоидовъ атропина, относительно которыхъ намъ извѣстно, что они даже въ самомъ матеріалѣ подвергаются различнымъ измѣненіямъ, до сихъ поръ еще не выясненнымъ окончательно.

Сюда относятся также измѣненія запаха и вкуса, происходящія при высушиваніи. Многія растенія, отличающіяся въ свѣжемъ видѣ характернымъ запахомъ, лишаются послѣдняго совершенно или, по крайней мѣрѣ, въ значительной степени, напр. листья растеній изъ сем. Solanaceae, листья наперстянки и др. У другихъ растеній первоначальный запахъ при сушкѣ переходитъ въ другой (Rhizoma Iridis) или растенія, въ свѣжемъ состояніи лишенныя всякаго запаха, полу-

чаютъ таковой при обработкѣ, напр. Herba Meliloti, въ которой запахъ кумарина появляется только въ сухомъ растеніи.

Сохраненіе. Чтобы удержать за лѣкарственными веществами растительнаго происхожденія его доброкачественность, требуются извѣстныя мѣры предосторожности при сохраненіи. Большая часть изъ нихъ сохраняетъ, при тщательномъ уходѣ, довольно долго свое дѣйствіе, но нѣкоторыя лишаются со временемъ своей силы въ болѣе или менѣе значительной степени, несмотря на всѣ мѣры предосторожности. Послѣдняго рода растенія употребляются лучше всего въ свѣжемъ видѣ, или запасы ихъ замѣняются каждый годъ свѣжесобраннымъ и просушеннымъ матеріаломъ.

Заготовленіе ежегодно свѣжихъ матеріаловъ наша фармакопея требуетъ при Folia Belladonnae, F. Digitalis, F. Hyooscyami, F. Stramonii, Glandulae Lupuli, Herba Aconiti H. Conii, Rhizoma Filicis, Secale cornutum, Semina Colchici, S. Lini.

Напротивъ того, у Cortex Frangulae предпочитается старая кора, полежавшая года два (см. № 159).

При сохраненіи обращаютъ вниманіе на всѣ, могущія произойти неудобства и вредныя вліянія, какъ дѣйствіе воздуха, сырости, свѣта, улетучиваніе эѳирныхъ и летучихъ составныхъ частей, или химическія разложенія, наконецъ, дѣйствіе различныхъ насѣкомыхъ и грибовъ, послѣдствіемъ которыхъ является уничтоженіе достоинства и доброкачественности лѣкарственнаго матеріала.

Всего опаснѣе дѣйствуетъ сырость. Такъ какъ растительныя вещества гигроскопичны, то они притягиваютъ изъ окружающаго воздуха влагу, нѣкоторыя, какъ напр. Radix Gentianae, въ довольно значительной степени. Товаръ принимаетъ непріятный цвѣтъ, затхлый или гнилой запахъ. Находящіеся на поверхности споры грибовъ находятъ удобную почву для развитія, быстро размножаются, проникаютъ во внутренность вещества, разрушаютъ содержимое клѣтокъ и занимаютъ мѣсто послѣднихъ.

Очень важнымъ является по этому для сохраненія растительнаго матеріала выборъ подходящаго помѣщенія, которое должно быть сухое и снабженное всѣми приспособленіями для успѣшной вентиляціи. Какъ показываетъ опытъ, лѣкарственныя вещества сохраняются отъ образованія на нихъ грибовъ лучше всего въ подобнаго рода помѣщеніи.

Затѣмъ играютъ не маловажную роль сосуды, назначенные для сохраненія. Большая часть растительныхъ веществъ сохраняется въ обыкновенныхъ ящикахъ или бочкахъ, внутри оклеенныхъ бумагою и тщательно закрытыхъ, чтобы защищать содержимое ихъ отъ пыли и другихъ постороннихъ веществъ.

Изъ Америки поступаютъ въ продажу растительные матеріалы, превращенные подъ сильнымъ прессомъ въ твердыя, кирпичеобразные куски, различной величины. Въ такомъ видѣ матеріалы сохраняются значительно лучше, такъ какъ вся масса труднѣе подвергается разрушительному дѣйствію атмосферныхъ агентовъ. Кромѣ Herba Lobeliae, на извѣстной фабрикѣ Parke, Dawis и Ко. обрабатывается подобнымъ образомъ цѣлый рядъ лѣкарственныхъ матеріаловъ, такъ Folia Coca, Cortex Rhamni Purshianae, Cortex Quebracho. Но здѣсь является необходимымъ, чтобы матеріалъ былъ совершенно сухъ, такъ какъ иначе внутри пачки легко можетъ произойти образованіе плѣсени.

Легко разлагающіяся, и особенно такіе вещества, которыя на открытомъ воздухѣ теряютъ летучія составныя части, сохраняются въ плотно закупориваемыхъ стеклянныхъ или вылуженныхъ жестяныхъ

сосудахъ. Различные матеріалы, какъ цвѣтки, порошки, при этомъ способѣ отлично сохраняются, но прежде чѣмъ помѣстить ихъ въ сосуды, они просушиваются въ сушильномъ шкафу, такъ какъ иначе они здѣсь скорѣе портятся, чѣмъ въ открытыхъ ящикахъ.

Этимъ способомъ защищаются матеріалы также отъ дѣйствія свѣта, который, впрочемъ, дѣйствуетъ менѣе энергично, чѣмъ сырость.

По нашей фармакопеѣ сохраняются въ сосудахъ, недоступныхъ свѣту, Crocus, Glandulae Lupuli, Pulvis Filicis maris.

Не легкою задачею является защищеніе товара отъ различныхъ животныхъ, главнымъ образомъ насѣкомыхъ и пауковъ, охотно посѣщающихъ вещества, богатыя сахаромъ, какъ напр. Radix Taraxaci, Rhizoma Angelicae, Rh. Rhei, Flores Arnicae, Secale cornutum и др. Здѣсь устраняется убытокъ лишь прилежною и тщательною провѣркою и удаленіемъ поврежденнаго.

---

253. Flores Arnicae.

Цвѣты арники или горнаго баранника. Arnikablüthen. Wohlverleihlüthen. Fleurs d'Arnique. Arnica flowers.

Исторія. Цвѣтки арники представляютъ старинное народное лѣчебное средство внѣ Россіи. Къ концу 16 столѣтія ихъ рекомендовалъ Franz Joel, профессоръ въ Грейфсвальдѣ; въ 1777 г. Collin пытался замѣнить ими хинную корку при лихорадкѣ.

Происхожденіе и описаніе: Arnica montana L. (сем. Compositae, отдѣлъ Tubuliflorae, Senecioneae) распространена по всей западной и южной Европѣ и соотвѣтствующимъ въ климатическомъ отношеніи странамъ Азіи. Въ Россіи она встрѣчается въ польскихъ губерніяхъ и въ южной части Прибалтійскаго края. — Арника представляетъ травянистое растеніе съ кольчатымъ (отъ слѣдовъ бывшихъ листьевъ), косвенно приподнятымъ подземнымъ корневищемъ, изъ котораго развиваются корни на одной только нижней сторонѣ. Цвѣтоносный стебель обыкновенно неразвѣтвленный, покрытый железистыми волосками, вышиною отъ 30—60 cm.; листья цѣльнокрайніе, жесткіе, почти кожистые, сидячіе, на верхней сторонѣ покрытые волосками, на нижней— голые. У основанія стебель окруженъ 4 корневыми листьями, повыше— 2 парами листьевъ, но болѣе узкихъ, ланцетовидныхъ. — Соцвѣтіе — корзинка, прямостоячая или немного пониклая, состоитъ изъ срединныхъ и краевыхъ цвѣтковъ и общей обвертки (покрывала); она имѣетъ около 6 cm. въ діаметрѣ, около 2 cm. въ длину, вмѣстѣ съ краевыми цвѣтками, а безъ послѣднихъ — около 1 cm. Колокольчатая общая обвертка состоитъ изъ 16—24 равной длины листочковъ, расположенныхъ въ 2 ряда, цѣльнокрайнихъ, удлиненно-ланцетовидныхъ, съ заостренною верхушкою, крайніе изъ этихъ листочковъ снаружи желѣзисто-волосистые, съ красными краями, верхніе концы бурые. Краевые цвѣтки однорядные, однополые, жесткіе (безплодные), числомъ до 20, желтооранжеваго цвѣта, длиною 2,5 cm. Голая завязь увѣнчана однорядным,

желтоватымъ хохолкомъ или летучкою (Pappus), состоящею изъ ломкихъ волосковъ. Вѣнчикъ язычковый, узкая трубка его переходитъ въ широкій отгибъ, оканчивающійся тремя зубцами и покрытый параллельно расположенными нервами. Тычинки недоразвиты, встрѣчаются въ видѣ пяти отдѣльныхъ, свободныхъ пластинокъ — стаминодій. Столбикъ расширенный у основанія, окруженъ наднестичнымъ дискомъ и оканчивается двумя круто завернутыми въ противоположныя стороны головчатыми рыльцами.—Цвѣтки срединные, также желтаго цвѣта, обоеполые плодоносные и трубчатые, отличаются отъ краевыхъ слѣдующими особенностями: трубка вѣнчика, постепенно расширяясь, принимаетъ форму бокальчика и оканчивается пятью короткими, отогнутыми назадъ, зубцами. Пять тычинокъ, вполнѣ развитыхъ, сросшихся своими пыльниками, образуютъ трубочку, обхватывающую цилиндрическій столбикъ, который въ свою очередь заключенъ у основанія въ наднестичный дискъ и оканчивается двумя ромбическими, со внутреннихъ сторонъ плоскими рыльцами, различными отъ рыльцевъ краевыхъ цвѣтковъ (В. А. Тихомировъ). Тычинковыя нити характеризуются тѣмъ, что тотчасъ подъ пыльникомъ, на нѣкоторомъ протяженіи онѣ являются, при незначительномъ даже увеличеніи, плоскою, желобоватою со стороны внутренней, выпуклою съ наружной и только затѣмъ уже принимаютъ рѣзко цилиндрическую форму. (В. А. Тихомировъ. Руков. къ изученію Фармакогнозіи, Т. I. стр. 560 ff.). Эта особенность можетъ служить важнымъ діагностическимъ признакомъ.—Общее ложе цвѣточной корзинки выпуклое, ячеистое. Тонкая многогранная, длиною до 6 mm., въ зрѣломъ состояніи черная сѣмянка увѣнчана хохолкомъ, въ видѣ вѣнца бѣловатыхъ щетинокъ острыхъ и довольно хрупкихъ волосковъ, длиною до 8 mm., сидящихъ на длинной ножкѣ. (Рис. 160).

Рис. 160. Arnica montana L.
1. Корневище съ нижнею частью стебля; 2. цвѣтущая верхушка стебля; 3. срединный цвѣтокъ въ продольномъ разрѣзѣ; 4. цвѣтокъ краевой. (По Karsten'у.)

Въ гистологическомъ отношеніи строеніе ткани цвѣтковъ представляетъ мало характернаго. На трубкахъ вѣнчика краевыхъ и срединныхъ цвѣтковъ сидятъ многоклѣточныя, жесткія волоски, вздутые у основанія и оканчивающіеся остріемъ. Между этими волосками находятся железки — вмѣстилища эѳирнаго масла, встрѣчающіяся также въ цвѣточномъ ложѣ между одноклѣточными, щетинистыми волосками. (Подробности и изображенія см. В. А. Тихомировъ. Руков. къ изученію Фармакогнозіи. Томъ I, стр. 556—567).

Запахъ цвѣтковъ арники слабо-ароматный, пріятный, вкусъ острый и горьковатый.

Волоски летучки очень легко уносятся воздухомъ и при неосторожномъ обращеніи съ товаромъ проникаютъ въ слизистую оболочку носа и возбуждаютъ упорное чиханіе.

Составныя части. 0,04% эѳирнаго масла желтаго или зеленовато-бураго цвѣта и кислой реакціи, растворимая и нерастворимая въ эѳирѣ смолы, дубильное вещество, желтое красящее вещество, бѣлый жиръ, плавящійся при 28°, воскоподобное вещество, жирнокислая магнезія. Дѣйствующимъ началомъ считается приготовленное впервые Lebourdais'емъ, точнѣе изслѣдованное Walz'емъ горькое вещество арницинъ, образующій по Walz'у золотисто-желтую аморфную массу, трудно растворяющуюся въ водѣ, легче—въ водныхъ растворахъ щелочей и амміака, легко — въ спиртѣ и эѳирѣ. Спиртный растворъ легко разлагается свинцовымъ уксусомъ, азотносеребряною солью, ртутистыми солями и хлорною платиною. Разведенныя кислоты разлагаютъ арницинъ, не образуя при этомъ сахара. Sigel нашелъ въ водномъ перегонѣ корня арники изомасляную кислоту рядомъ съ небольшими количествами муравьиной и ангеликовой кислотъ. По Sigel'ю эѳирное масло состоитъ изъ 3 главныхъ частей, кипящихъ между 214 — 263°. Послѣднія представляютъ изомасляноФлориловый эѳиръ, $^1/_3$ всего количества масла, метиловый эѳиръ неизвѣстнаго флорола и болѣе значительныя количества тимогидрохинонметиловаго эѳира. (Husemann-Hilger, Pflanzenstoffe).

Посторонніе примѣси. Такъ какъ цвѣтки арники на своей родинѣ часто предлагаются для продажи крестьянами, то между ними легко могутъ оказаться и цвѣтки другихъ сложноцвѣтныхъ растеній, съ желтыми соцвѣтіями. Здѣсь сопоставлены рядомъ съ цвѣтками арники болѣе часто встрѣчающіеся изъ послѣднихъ:

Arnica montana L. Язычекъ краевыхъ цвѣтковъ 7 — 10 нервный, зубчатый, шириною въ 4 — 6 mm., длиною 3,5 — 5 mm. Завязь 5 гранная, покрытая волосками. Летучка щетинистая (съ короткими и острыми волосками), волоски послѣдней длиною въ 5 — 8 mm.

Anthemis tinctoria L. Язычки 2 — 2,5 mm. шириною, 1,5 cm. длиною, цвѣтокъ золотисто-желтый. Цвѣтоложе съ общею обверткою. Сѣмянка безъ летучки.

Calendula officinalis L. Язычки 4 нервные, 3 — 4 mm. шириною, 2,5 cm. длиною, завязь согнутая вовнутрь. Сѣмянка большая, согнутая, безъ летучки.

Doronicum Pardalianches L. Язычки 4 — 5 нервные, 2 — 2,5 mm. шириною, 1 cm. длиною. Безъ летучки.

Inula britannica L. Язычки 4 нервные, 1,5 mm. шириною, 2 cm. въ длину. Срединные цвѣтки въ длину до 4 — 5 mm. Летучки у всѣхъ цвѣтковъ, цвѣтоложе безъ волосковъ.

Цвѣтки цикоріевыхъ растеній (Hyprochoeris, Scorzonera, Tragopogon и др.). Язычки зубчатые. Летучка перистая (съ тонкими, нѣжными, длинными волосками).

Прежде предполагали безъ достаточнаго основанія, будто наблюдаемые иногда случаи остраго дѣйствія цвѣтковъ арники имѣютъ причиною встрѣчающихся часто внутри цвѣтоложа личинокъ мухи: Trypeta arnicivora Löw, блестяще-чернаго цвѣта, до 3 mm. длиною, съ поперечными полосами. Въ виду этого было предписано въ III изданіи нашей фармакопеи (и даже еще въ послѣднемъ фармакопеи германской) употребленіе однихъ отдѣльныхъ цвѣтковъ: Flores Arnicae sine receptaculis et involucro. Какъ извѣстно, цвѣточное ложе (receptaculum) и общая обвертка (involucrum) значительно богаче эѳирнымъ масломъ, сравнительно съ цвѣтками и отличаются тѣмъ же горькимъ вкусомъ и ароматнымъ запахомъ, свойственными цвѣткамъ, въ виду чего фармакопея требуетъ употребленіе цѣльныхъ корзинокъ (Anthodia) цвѣтущаго растенія: Flores Arnicae in receptaculis.

Сборъ и сохраненіе. Цвѣтки арники собираются въ іюнѣ и іюлѣ мѣсяцахъ, быстро высушиваются на открытомъ воздухѣ на рамкахъ и сохраняются, плотно уложенные въ жестяные ящики. 10 ч. свѣжихъ цвѣтковъ даютъ 2—2,3 ч. сухихъ. Тщательно просушенные и плотно упакованные и защищенные отъ свѣта цвѣтки сохраняются отлично въ продолженіе нѣсколькихъ лѣтъ.

Цвѣтки арники отпускаются въ изрѣзанномъ видѣ.

Примѣненіе. Цвѣтки арники возбуждаютъ нервную и сосудистую систему, ускоряютъ дыханіе и кровообращеніе и способствуютъ выдѣленію крови и пота. Въ большихъ дозахъ они вызываютъ сильное возбужденіе, колики, рвоту, обильное мочеиспусканіе. Они употребляются въ видѣ водной настойки по 0,3 — 0,5 — 10 g., или тинктуры—какъ домашнее средство по $^1/_2$ чайной ложкѣ на $^1/_2$ стакана сахарной воды, какъ оживляющее послѣ внезапнаго испуга, паденія, толчка. Наружно они употребляются какъ отвлекающее средство, особенно при кровоподтекахъ послѣ удара и водянистыхъ пузыряхъ кожи. Въ нѣкоторыхъ мѣстностяхъ сѣверной Европы они употребляются въ примѣси къ нюхательному табаку. Въ Богезахъ листья служатъ какъ курительный табакъ. У нѣкоторыхъ больныхъ водный настой вызываетъ рвоту, но въ этомъ нельзя винить личинокъ выше упомянутой мухи, а скорѣе проходящіе сквозь колаторку мелкіе частички хрупкихъ волосковъ летучки.

Въ Швеціи и Лапландіи употребляется Arnica angustifolia Vahl — по всей вѣроятности представляющая лишь разновидность A. montanae. Въ сѣверной Америкѣ примѣняются Arnica medicinalis Vahl, A. foliosa Nutt., A. Chamissonis Less.

---

254. Flores Chamomillae.

Цвѣты ромашки. Feldkamillen. Kamillen. Fleurs de Chamomille d'Allemagne. German Chamomile. Camomile-tea.

Исторія. Названіе „Chamomilla“ происходитъ отъ слова „χαμαιμηλον“, которымъ теперь еще въ Греціи опредѣляется наша ромашка. Она употребляется въ медицинѣ уже съ древнѣйшихъ временъ. Joachim Camerarius рекомендуетъ впервые получаемое изъ ромашки „голубое масло“ противъ коликъ. Въ старой литературѣ ромашка часто смѣшивается съ другими, похожими на видъ сложноцвѣтными.

Происхожденіе и описаніе. Matricaria Chamomilla L, (Chrysanthemum Chamomilla P. M. et E., Chamomilla officinalis C. Koch). Сем. Compositae, отдѣль Anthemideae, распространена по всей Европѣ, за исключеніемъ крайняго сѣвера, до Азіи, въ умѣренномъ поясѣ какъ сорная трава на поляхъ и дорогахъ, особенно на песчаной и глинистой почвѣ. Ромашка — однолѣтнее, травянистое растеніе, достигающее отъ 15 — 20 cm. (въ Германіи и у насъ въ южныхъ губерніяхъ — до 50 cm.) въ вышину, съ простыми или двукратноперистыми листьями; лопасти ихъ линейны, плоски, цѣльнокрайни, оканчивающіеся шипомъ. Стеблевыя вѣтви и верхушка оканчиваются прямостоячими цвѣточными корзинками, средней величины, на длинныхъ цвѣтоножкахъ, состоящими изъ 12 — 18 женскихъ краевыхъ цвѣтковъ, бѣлыхъ, широколанцетовидныхъ, язычковыхъ, сначала лучисто-распростертыхъ, затѣмъ отогнутыхъ внизъ и прижатыхъ къ черепитчатой общей обверткѣ и изъ двуполыхъ, трубчатыхъ, около 2 cm. длинныхъ, желтыхъ срединныхъ цвѣтковъ. Бѣлый язычковый вѣнчикъ у краевыхъ цвѣтковъ состоитъ изъ цилиндрической трубки и плоской пластинки съ 4 нервами и оканчивается тремя закругленными зубцами. Трубка заключаетъ въ себѣ цилиндрическій столбикъ, оканчивающійся двумя расходящимися, снабженными сосочковымъ эпителіемъ, рыльцами. Пять тычинокъ срединнаго цвѣтка срослись пыльниками въ кольцо, черезъ которое проходитъ такой же, какъ у краевыхъ цвѣтковъ, столбикъ. Цвѣтки сидятъ на гладкомъ, безъ щетинокъ или пленокъ коническомъ, внутриполомъ цвѣточномъ ложѣ, въ 5 mm. длиною,

при поперечникѣ до 1,5 mm. Черепитчатая общая обвертка состоитъ изъ многочисленныхъ продолговатыхъ, по краямъ перепончатыхъ, гладкихъ листочковъ. Плодъ представляетъ голую сѣмянку безъ летучки (Pappus), слабо изогнутую и съ боковъ немного сплюснутую. Запахъ ароматическій, вкусъ горько-пряный. (Рис. 161).

Вмѣстилища эѳирнаго масла наблюдаются подъ микроскопомъ на трубкѣ вѣнчика и на наружной сторонѣ пластинки его краевыхъ цвѣтковъ, снаружи вѣнчика цвѣтковъ срединныхъ и на внутренней сторонѣ нижней гладкой завязи. Но здѣсь железистыя клѣтки, выдѣляющія эѳирное масло, встрѣчаются сравнительно рѣдко, преобладающее значеніе въ этомъ отношеніи имѣютъ межклѣточныя вмѣстилища общаго ложа цвѣточной корзинки, образующія цѣлый поясъ подобныхъ вмѣстилищъ шизогеннаго происхожденія въ ткани послѣдняго, наполненныхъ желтымъ эѳирнымъ масломъ или желто-бурою смолою, возникающею путемъ окисленія эѳирнаго масла. (В. А. Тихомировъ l. c.).

Рис. 161. (a) Ромашка (цвѣточная корзинка); (b) цвѣточное ложе съ общею обверткою; (bb) тоже, снизу; (c) тоже, съ срединными цвѣтками въ продольномъ разрѣзѣ; (d) краевой цвѣтокъ; (e) срединный цвѣтокъ; (f) пестикъ и тычинки срединнаго цвѣтка. (d, e, f) 3 — 4 раза увеличены.

Составныя части. Herberger нашелъ въ 100 ч. сухой ромашки: 7,4% бураго экстрактивнаго вещества, осаждаемаго свинцовою солью, 5,9% смолы, 5% мылообразнаго экстрактивнаго вещества, 6,3% камеди, 2,9% горькаго вещества со слѣдами дубильной кислоты, 2,2% яблочнокислой извести и калія съ сахаромъ и бѣлковымъ веществомъ, 1% фосфорнокислой извести, 0,8% воска, 0,5% жира, 0,4% хлорофилла, 61,7% клѣтчатки и потери, 0,5% эѳирнаго масла. Zeller получилъ 0,26% эѳирнаго масла, Steer изъ венгерскаго товара 0,416%, Schimmel и Ко. 0,285%. При сохраненіи цвѣтковъ количество эѳирнаго масла значительно сокращается, цвѣтки, полежавшіе 4 года, давали 0,04%. Эѳирное масло — темноголубое, почти непрозрачное, густое, застываетъ при —12 до —20°, уд. вѣсъ 0,92—0,94, растворяется въ 8 — 10 ч. спирта уд. вѣса 0,85. Оно кипитъ при 240°, при 300° - разлагается, формула по Bizio = $5\,C_{10}\,H_{16}.\,3\,H_2\,O$. При перегонкѣ переходитъ ниже 200° масло, содержащее кислородъ, при 200° углеводородъ, до 320° голубая составная часть, названная Gladstone'емъ церулеиномъ; послѣдній содержитъ, будто, азотъ.

По Piesse, который его называетъ азуленомъ, онъ соотвѣтствуетъ формулѣ $C_{16}\,H_{24},\,H_2\,O$. По Kachler'у эѳирное масло ромашки даетъ терпенъ, затѣмъ масло, ($C_{10}\,H_{16}\,O$) кипящее при 150 — 165°, наконецъ голубое, жидкое вещество, ($C_{10}\,H_{16}\,O$), кипящее при 270 — 300°. На эѳирномъ маслѣ основывается, по всей вѣроятности, дѣйствіе ромашки.

Постороннія примѣси. При собираніи ромашка легко смѣшивается съ цвѣтками другихъ сложноцвѣтныхъ. Она отличается отъ всѣхъ другихъ цвѣтковъ своимъ внутреполымъ цвѣточнымъ ложемъ (рис. 161 c).

Рис. 162.

Matricaria Chamomilla L. Цвѣточное ложе имѣетъ въ длину 6—9 mm., въ сухомъ видѣ только 4 — 5 mm.; въ толщину 3 mm., въ сухомъ видѣ только 1,5 mm., оно голое, съ мелкими ячейками, внутри полое, сначала плоское, со временемъ дѣлается коническимъ. Головка имѣетъ 2 cm. въ поперечникѣ. Краевые цвѣтки язычковые, 4 нервные, 3 зубчатые. (Рис. 161 и рис. 162 c).

Anthemis arvensis L., пупавка полевая. Головка больше, безъ запаха. Цвѣточное ложе съ общею обверткою и сплошное, не полое.

Anthemis Cotula L., пупавка вонючая. Головка больше, вонючая. Цвѣточное ложе съ общею обверткою и не полое (рис. 162 a. b).

Chrysanthemum Leucanthemum L., попъ, попово гуменце, ромен. Цвѣточное ложе голое, но не полое. Цвѣтки безъ запаха, на 2—3 раза больше.

Собираніе и просушиваніе. Употребляются сушеныя головки (Capitula), очищенныя отъ цвѣточныхъ ножекъ. При собираніи, которое производится въ маѣ и іюнѣ мѣсяцахъ, слѣдуетъ обратить вниманіе, чтобы головки не были сорваны вмѣстѣ съ очень длинными цвѣточными ножками. Товаръ безъ послѣдней примѣси имѣетъ гораздо лучшій видъ и оцѣнивается выше. Свѣжесобранная ромашка, оставленная въ большихъ кучахъ, очень быстро согрѣвается и переходитъ въ броженіе, причемъ срединные цвѣтки разсыпаются и при сушкѣ теряютъ чисто желтый цвѣтъ. По этому ромашку раскладываютъ, тотчасъ же послѣ собиранія, тонкимъ слоемъ и быстро высушиваютъ. Сказанное относится особенно къ товару, который, при перевозкѣ изъ деревни въ городъ, находился въ продолженіе многихъ часовъ въ мѣшкахъ или корзинахъ. 4—5 ч. свѣжей ромашки даютъ 1 ч. сухой.

Ромашка отпускается въ неизрѣзанномъ видѣ.

Примѣненіе. Ромашка употребляется въ видѣ воднаго настоя по 2—10 g. какъ вѣтрогонное, противосудорожное, вяжущее и, вслѣдствіе содержанія эѳирнаго масла, какъ возбуждающее. Наружно она употребляется въ припаркахъ какъ болеутоляющее, размягчающее средство. Изъ ромашки приготовляется эѳирное масло, затѣмъ Aqua Chamomillae, посредствомъ нагрѣванія съ жирнымъ масломъ Ol. Chamomillae infusum, затѣмъ экстрактъ, тинктура и сиропъ. Порошокъ входитъ какъ составная часть въ Pulv. ad Erisypelas, въ Spec. aromaticae pro Balneo и Spec. emollientes.

---

255. Flores Cinae.

Flosculi s. Anthodia Cinae. Semen Cinae s. Santonici. Цытварное сѣмя. Wurmsamen. Zittwersamen. Semencine ou Barbotine. Wormseed.

Исторія. Глистогонныя свойства нѣкоторыхъ видовъ Artemisiae были извѣстны уже въ древніе времена. Діоскоридъ назвалъ одно такое растеніе Ἀψινθιον θαλασσιον или Σεριφον, а о другомъ онъ сообщаетъ, что оно растетъ у сантоновъ (во Франціи). Paul Hermann въ Лейденѣ училъ въ 17 столѣтіи уже, что лѣкарство это не есть сѣмя, а представляетъ собою неразвитыя сѣмянныя чешуйки. Въ Европѣ оно стало извѣстнымъ во время крестовыхъ походовъ. Въ 1830 г. аптекарь Kahler въ Дюссельдорфѣ нашелъ въ эѳирномъ экстрактѣ кристаллы, которые онъ назвалъ сантониномъ и которые въ томъ же году замѣтилъ A. Alms, независимо отъ перваго. Въ 1835 г. Trommsdorff предполагалъ принадлежность сантонина къ кислотамъ, что и было подтверждено въ 1873 г. Nesse. Тщательными и точными изслѣдованіями Berg'a было установлено, что цытварное сѣмя не доставляются ни однимъ изъ растеній, принятыхъ до него за производящихъ; онъ опредѣлилъ какъ производящее растеніе Artemisia Cina. Въ новѣйшее время было точно установлено происхожденіе интересующаго насъ матеріала работами Willkomm'a и Flückiger'a.

Относительно номенклатуры товара можно замѣтить слѣдующее. Semen contra сокращеніе: contra vermes. Semen Santonici отъ сантоновъ (см. выше), Semen sanctum, оттого, что въ среднихъ вѣкахъ думали, будто товаръ получается изъ Палестины, Semen Zedoariae и т. д. можетъ быть отъ запаха растенія, напоминающаго немного Rhiz. Zedoariae, Semen Cinae и Sementina отъ итал. semenzina, уменьшительнаго слова semenza, сѣмя.

Происхожденіе и описаніе. Производящее растеніе цытварныхъ вѣтовъ — Artemisia Cina Berg., сем. Compositae, отдѣлъ Anthemideae — встрѣчается въ степяхъ Туркестана, въ особенно большомъ количествѣ въ области рѣки Сыръ-Дарьи. Оно представляетъ собою полукустарникъ съ толстымъ, извилистымъ корневищемъ, изъ котораго выходятъ до 0,5 m. высокіе стебли, у основанія деревянистые, средины раздѣляющіеся на многочисленныя, тонкія вѣтви. Сѣровато-зеленые листья перистопальчатые, нижніе съ длинными черешками,

Рис. 163. Artemisia Cina Berg. (По Koehler'y.)

Рис. 164. (a) Корзинка снаружи; (b) въ продольномъ разрѣзѣ, съ 2 цвѣтками, изъ которыхъ одинъ разрѣзанъ вдоль. Увел. въ 10 разъ.

Рис. 165. Flores Cinae. (a) Левантскіе; (b) индійскіе, оба увел. въ 4 раза. (c) Африканскіе, увел. въ 8 разъ.

рхніе почти сидячіе, затѣмъ они дѣлаются трехраздѣльными и, наконецъ, линейными. (Рис. 163.) Оффицинальный товаръ описывается фармакопеею слѣдующими словами: мелкія неразцвѣтшія цвѣточныя корзинки (Anthodia), продолговато-ланцето-образныя, длиною около 3—4 mm., и 1—1½ mm. поперечника, у верхушки и основанія заостренныя, го-ія. Эти корзинки состоятъ изъ 12—18 прикрывающихъ другъ друга, видѣ черепицы, чешуекъ, которыя снаружи сильно выпуклы, а съ утренней стороны рѣзко вогнуты. Форма чешуекъ округло-яйцевидная, ованіе уже верхушки. Нижнія чешуйки тѣмъ меньше, чѣмъ они ближе

къ основанію цвѣточной корзинки (рис. 164 a). Сильно выдающееся наружное ребро буро-зеленоватаго цвѣта образуется срединнымъ нервомъ, переходящимъ къ периферіи въ безцвѣтный перепончатый край. 3—5 цвѣтковъ внутри головки почти неузнаваемы въ продажномъ товарѣ (рис. 164 b). Вѣнчикъ снабженъ колокольчатымъ краемъ, въ свѣжемъ состояніи краснаго цвѣта, переходящаго въ бурый въ сушеномъ товарѣ.

Надкожица чешуекъ состоитъ изъ продолговатыхъ клѣтокъ и снабжена устьицами, отдѣльными, длинными, тонкими, простыми волосками и по обѣимъ сторонамъ срединнаго нерва многочисленными, сильно блестящими железками эфирнаго масла. Просвѣчивающій, перепончатый край является однослойнымъ. Въ мезофиллѣ находятся друзы щавелевокислаго кальція. При расщипываніи размягченныхъ въ водѣ цвѣточныхъ корзинокъ замѣчаются отдѣльные кристаллы, состоящіе, можетъ быть, изъ сантонина. Въ крупномъ порошкѣ, какъ онъ обыкновенно имѣется въ аптекахъ, легко можно найти болѣе крупные осколки чешуекъ, съ друзами и устьицами. Рядомъ съ ними находятся многочисленныя пыльцевыя тѣльца съ гладкою поверхностью.

Запахъ цытварнаго сѣмени непріятный, какъ бы камфорный; вкусъ горькій, пряный.

Flückiger имѣлъ случай въ 1884 г. изслѣдовать экземпляры растенія, которое собирается въ степи и перерабатывается на фабрикѣ для выдѣлки сантонина въ Чимкентѣ, около Ташкента. Онъ его нашелъ одинаковымъ съ Artemisia Cina Berg, описанной Willkomm'омъ, также съ Artemisia pauciflora Weber, изображенной у Bentley and Trimen и съ Artemisia maritima α) pauciflora Ledebour, Hohenacker'a. По этому слѣдуетъ принимать A. Cina Berg за разновидность A. maritima L., встрѣчающейся отъ средней Азіи до западной Европы (у насъ по низовьямъ Дона, Волги, Киргизскимъ степямъ—A. maritima L. α) Stechmanniana Besser) и южной Англіи (рис. 163). — Товаръ привозится изъ Туркестана на верблюдахъ въ Оренбургъ, отсюда по желѣзной дорогѣ въ Нижній-Новгородъ на ярмарку и дальше. Раньше вывозили наибо́льшее количество цытварныхъ цвѣтовъ въ Германію (въ 1879 г. 1,056,000 kg.). Но съ тѣхъ поръ, какъ въ Оренбургѣ (1883) и въ Чимкентѣ (1884) существуютъ фабрики, занимающіяся выдѣлкою сантонина, вывозъ значительно сократился. Фабрика въ Чимкентѣ перерабатываетъ въ годъ, будто, 600,000 kg. матеріала и доставляетъ около 12,000 kg. сантанина. Всемірная потребность въ сантонинѣ въ годъ простирается по Flückiger'у до 20—30,000 kg.

Цвѣтки собираются въ іюлѣ и августѣ мѣсацахъ.

Торговые сорта. Фармакопея допускаетъ употребленіе только туркестанскихъ цытварныхъ цвѣтковъ. Передъ употребленіемъ они отбираются и отсѣиваются отъ стебельковъ, песку, пыли и другихъ постороннихъ веществъ. Порошокъ приготовляется въ небольшомъ запасѣ.

Не допускаются фармакопеею къ употребленію различные другіе сорта цытварнаго сѣмени, такъ напр. Flores Cinae Barbarici, африканское цытварное сѣмя, отъ различныхъ разновидностей Artemisia изъ сѣверо-западной Африки, не содержащихъ сантонина и отличающихъ отъ оффициальнаго товара тѣмъ, что цвѣточныя корзинки у нихъ покрыты сѣрымъ пухомъ и не имѣютъ блеска. Затѣмъ Flores Cinae Indici — собираемые въ низовьяхъ Волги, около Сарепты и Саратова, вѣроятно также съ разновидности A. maritima L.,

какъ и третій сортъ неоффицинальнаго товара — Flores Cinae Levantici (рис. 165).

Составныя начала. Составною частью, обусловливающею глистогонную способность цытварнаго сѣмени, служитъ сантонинъ (см. № 578). На чимкентской фабрикѣ его получается изъ хорошаго товара до 2,5%. Согласно изслѣдованіямъ Ehlinger'a количество сантонина въ растеніи наиболѣе высокое въ августѣ мѣсяцѣ (Arch. d. Pharm. 1886). Рядомъ съ сантониномъ находится эѳирное масло, по Flückiger'y 3%, по Schimmel и К° — 2%, по Occe 2,25%, уд. вѣса 0,910 до 0,915. Оно имѣетъ запахъ и вкусъ товара и обладаетъ слабою вліяніе вращающею способностью. Оно состоитъ изъ цинеола $C_{10}H_{16}O$ и незначительнаго количества углеводорода; оба кипятъ при 174° С. Затѣмъ Wackenroder (1827) нашелъ смолу, яблочнокислыя соли и слизь. Хорошій товаръ теряетъ въ водяной банѣ 10,6% воды и оставляетъ 6,5% золы, содержащей по Jahns'y 18% кремневой кислоты.

Примѣненіе. Flores Cinae даютъ дѣтямъ какъ глистогонное средство по 2—4 g. съ сиропомъ или медомъ. Слѣдуетъ обратить вниманіе публики на то, что цытварное сѣмя въ большихъ дозахъ можетъ вызвать отравленіе, что и было нѣсколько разъ замѣчено.

---

256. Flores Koso.

Flores Kusso s. Hageniae Abyssinicae s. Brayerae anthelminthicae. Цвѣты куссо. Kosoblüthen. Kusso. Cousso. Kosso. Qwuso.

Исторія. Куссо извѣстно съ конца прошлаго столѣтія, когда James Bruce между 1769 и 1771 гг. видѣлъ дерево въ Абиссиніи и описывалъ въ 1778 г. какъ Bankesia abyssinica. Въ Европѣ товаръ извѣстенъ съ 1831 г., но въ торговлѣ имѣется лишь съ 1852 г.

Происхожденіе. Hagenia abyssinica Willdenow (Bankesia abyssinica Bruce, Brayera anthelminthica Kunth), сем. Rosaceae, отдѣлъ Rosoideae-Sanguisorbeae, растетъ въ горной области Абиссиніи, преимущественно въ долинахъ верхней части рѣкъ Takazze и Abaï, въ горныхъ мѣстностяхъ Lasta и Jamain, можетъ быть, также и на Мадагаскарѣ. Дерево, вышиною около 20 метровъ, съ вѣтвями, покрытыми свѣтло-бурымъ пухомъ и попеременными, 20 cm. длинными, 14 cm. широкими, непарноперистыми листьями (листочки 3—6 парные), крайне неравной величины. Между перистыми листьями находятся маленькіе, круглые, до 1 cm. длиною, листочки. Прилистники кожистые, большіе, образующіе вмѣстѣ съ черешкомъ влагалище, обхватывающее вѣтвь. Соцвѣтія, двудомныя, выходятъ изъ угловъ листьевъ и образуютъ метелки, длиною до 30 cm., съ волосистыми и железистыми цвѣтоножками. Цвѣтки, имѣющіе въ поперечникѣ 7 — 8 mm., снабжены 2 большими, кругловатыми, перепончатыми прицвѣтниками. Въ мужскихъ цвѣткахъ слѣдуютъ за прицвѣтниками ланцетовидные, зеленые внѣшніе чашелистики, покрытые значительно бо́льшими овальными, сѣтчато-нервными, зеленоватыми, отклоненными назадъ во время цвѣтенія внутренними чашелистиками. Къ отпадающимъ лепесткамъ примыкаютъ около 20 тычинокъ, прикрѣпленыхъ, вмѣстѣ съ лепестками, на краю диска сильно суженнаго зѣва чашечки (рис. 166 и 167).

Въ женскихъ цвѣткахъ, представляющихъ оффицинальный товаръ, овальные, сѣтчато-нервные чашелистики чашечки внѣшней вначалѣ вполнѣ равняются величиною чашелистикамъ 4 — 5 лопастной внутренней чашечки, но по оплодотвореніи первые становятся втрое больше и принимаютъ пурпуровый цвѣтъ. За отпадающимъ, бѣлымъ вѣнчикомъ слѣдуютъ недоразвитыя тычинки съ короткими, безплодными пыльниками и 2 сильно развитыми плодниками. Каждый изъ 2 мохнатыхъ столбиковъ несетъ большое, головчатое рыльце. Плодъ представ-

ляетъ обыкновенно одну зерновку, увѣнчанную остающимся столбикомъ. Легко узнаваемыя по своему красному цвѣту и увеличивающимся послѣ оплодотворенія лопастямъ внѣшней чашечки, цѣльныя женскія соцвѣтія собираются, высушиваются и упаковываются въ видѣ цилиндрическихъ пучковъ, длиною около 50 cm., при поперечникѣ отъ 5—8 cm., вѣсомъ около 120 g. Пучки плотно обвертываются расщепленными стеблями тростника Cyperus articulatus. Товаръ привозится караванами въ Аденъ, а отъ туда на корабляхъ въ Тріестъ, Ливорно или Бомбей (рис. 168).

Ткань чашелистиковъ образуется изъ очень рыхлаго мезофилла между двумя надкожицами, состоящими изъ тонкостѣнныхъ клѣтокъ и снабженными короткими, одноклѣточными, толстостѣнными волосками, железками на короткихъ ножкахъ и

Рис. 166. Hagenia abyssinica Willd. (По Baillon'y.)

Рис. 167. Мужской пентамерный цвѣтокъ куссо.

Рис. 168. Женскій тетрамерный цвѣтокъ съ увеличенною внѣшнею чашечкою. (По Baillon'y).

маленькими устьицами. Въ мелкомъ порошкѣ товара замѣтны одноклѣточные волоски, сильно утолщенныя тонкія лубяныя волокна (изъ цвѣтоножекъ?) и обломки спиральныхъ сосудовъ. Встрѣчающіяся въ большомъ количествѣ пыльцевыя тѣльца служили бы поводомъ предположить, что для приготовленія порошка были взяты не одни женскія соцвѣтія.

Вкусъ куссо слизистый, затѣмъ горькій, вяжущій и тошнотворный; запахъ, особенно у порошка, характерный, непріятный.

Продажный товаръ. Употребляются только женскіе цвѣтки (Paniculae cymosae femineae), собранные послѣ оплодотворенія и представляющіе такъ наз. красное куссо, упакованное въ видѣ выше описанныхъ пучковъ. Рядомъ съ нимъ встрѣчается еще бурое куссо, состоящее изъ молодыхъ женскихъ и мужскихъ соцвѣтій, послѣднее мало

цѣнится и дѣйствуетъ въ высшей степени тошнотворно. Третій сортъ, Kossala, состоитъ вѣроятно изъ плодовъ (зерновокъ); послѣдній дѣйствуетъ, будто, еще энергичнѣе оффициальнаго товара и совершенно лишенъ непріятныхъ побочныхъ дѣйствій.

Для приготовленія порошка, куссо очищается отъ толстыхъ стеблей. Не слѣдуетъ приготовлять порошка на продолжительное время.

Составныя части. Wittstein (1840) нашелъ въ куссо воскъ, камедь, сахаръ, дубильную кислоту (до 24%), двѣ смолы, безъ вкуса и съ остро-горькимъ вкусомъ (козеинъ St. Martin'a), Willing (1855) нашелъ эѳирное масло кислой реакціи и 4,5% смолы, Bedall (1859 и 62) щавелевую, уксусную и валеріановую кислоты и въ золѣ (составляющую по Harms'y 6%) борную кислоту. Bedall получилъ еще при извлеченіи спиртомъ и известью куссинъ. Послѣдній не представлялъ однороднаго химическаго тѣла, Flückiger получилъ изъ него „козинъ", при помощи уксусной кислоты. Послѣдній, выпускаемый въ продажу E. Merck'омъ, образуетъ ромбическіе, желтые кристаллы, растворяющіеся въ сѣрной кислотѣ пурпуровымъ цвѣтомъ, при разбавленіи этого раствора водою, выдѣляется красное, аморфное вещество, формулы $C_{22}H_{21}O_{10}$, если оно было приготовлено на холодѣ, и $C_{23}H_{22}O_{10}$ — приготовленное въ теплѣ. Одновременно съ этимъ образуется изомасляная кислота. Въ товарѣ находится около 3% козина. Liotard (1888) получилъ „куссинъ" осажденіемъ концентрированною уксусною кислотою, онъ растворилъ полученный нечистый продуктъ въ растворѣ двууглекислаго натріевой соли, удалилъ таннинъ и смолу посредствомъ хлороформа, осадилъ затѣмъ изъ воднаго раствора еще разъ уксусною кислотою, промывалъ водою и перекристаллизовывалъ изъ спирта. Онъ нашелъ еще дубильную кислоту, похожую на кофе-дубильную кислоту, бурую, слабо-горькую смолу съ сильнымъ запахомъ, около 10%, и эѳирное масло.

Испытаніе. По Avena получается изъ свѣжаго товара зеленая смола, изъ стараго — желтая, такъ что при помощи этого свойства представляется возможность опредѣлить доброкачественность и дѣйствіе куссо. Въ остальномъ могутъ служить крѣпкій запахъ и относительно красный цвѣтъ признаками доброкачественности товара.

Примѣненіе. Куссо служитъ однимъ изъ лучшихъ средствъ противъ ленточной глисты, но головка послѣдней не удаляется съ достаточною достовѣрностью, такъ что въ этомъ отношеніи оно уступаетъ другимъ подобнымъ средствамъ, напр. Extr. Filicis.—Оно дается какъ мелкій порошокъ, въ микстурахъ для взбалтыванія или съ медомъ въ видѣ кашки по 15—20 g. на пріемъ. Очень удобными оказываются прессованныя таблички.

---

257. Flores Lavandulae.

Цвѣты лаванды. Lavendelblüthen. Fleurs de lavande. Lavender flowers.

Исторія. Древніе не употребляли Lavandula vera и L. Spica, а вмѣсто послѣднихъ L. Stoechas L., подъ послѣднимъ именемъ. Названіе Lavandula (можетъ быть отъ lavare, мыть, вслѣдствіе частаго употребленія для умываній) образовалось лишь впослѣдствіи. Lavandula упоминается уже св. Гильдегардою (въ началѣ 12 столѣтія) какъ глазное средство и для уничтоженія паразитовъ.

Происхожденіе и описаніе. Lavandula vera D. C. (L. officinalis Chaix, L. angustifolia Mönch, L. Spica α. L., L. Spica Lois, L. vulgaris α. Lam.), сем. Labiatae, отдѣлъ Ocymoideae, представляетъ собою кустарникъ или небольшое деревцо съ многочисленными,

сближенными между собою, вѣтвями, имѣющими видъ прямостоячихъ прутьевъ. Листья—ланцетовидные или линейные, на краяхъ свернутые, наружная поверхность ихъ снабжена железками эѳирнаго масла. Соцвѣтіе представляетъ прерывистые колосья, состоящіе въ большинствѣ случаевъ изъ 6—10 ложныхъ цвѣточныхъ мутовокъ, не очень богатыхъ цвѣтками; отдѣльные цвѣтки снабжены широкими, угловатыми, заостренными, перепончатыми прицвѣтниками. Чашечка трубчатая, волосистая, голубовато-фіолетовая, 5-зубчатая, длиною около 5 mm., шириною въ 1 mm.; 4 очень малые нижніе, едва замѣтные зубца, пятый, верхній, гораздо больше и значительно выдается надъ остальными четырьмя. Чашечка снабжена 13 выдающимися наружу ребрышками, между которыми сидятъ многочисленныя железки эѳирнаго масла. Вѣнчикъ вдвое длиннѣе чашечки, двугубый, волосистый, голубаго цвѣта; верхняя губа состоитъ изъ 2 бо́льшихъ, нижняя — изъ 3 меньшихъ, округленныхъ лопастей. Запахъ весьма пріятный; вкусъ горько-пряный.

Рис. 169. Lavandula vera DC. 1. Цвѣтущая верхушка; 2. цвѣтокъ съ прицвѣтникомъ; 3. тоже, въ продольномъ разрѣзѣ; 4. цвѣточная почка; 5. цвѣточное ложе съ завязью въ продольномъ разрѣзѣ; 6. орѣшокъ, тоже; 7. тычинки; 8. діаграмма цвѣтка. (По Karsten'y.)

Въ медицинѣ употребляются сушеные, цѣльные, не совершенно развитые цвѣтки съ голубыми чашечками. Они очищаются отъ стебельковъ, листьевъ, отсѣиваются отъ пыли и отпускаются въ неизрѣзанномъ видѣ.

Лаванда растетъ на сухихъ, возвышенныхъ мѣстахъ западнаго прибережья Средиземнаго моря; во Франціи она поднимается въ долинѣ Роны до швейцерской Юры. Культивируется въ большей части средней Европы, особенно въ Англіи (Mitcham, Carshalton, Hitschin) и получается съ особо пріятнымъ ароматомъ въ Норвегіи около Трондьема.

Наиболѣе важную **составную часть** цвѣтковъ лаванды представляетъ эѳирное масло, Oleum Lavandulae (см. № 475). Англійскіе цвѣтки даютъ 1,2 — 1,6% Flückiger), нѣмецкіе — 2,9% (Schimmel и С°), южно-французскіе около 3%. — Стебли и листья, которые по фармакопеѣ не должны находиться въ товарѣ, даютъ значительно меньше масла и болѣе низкаго свойства.

Цвѣтки, которые должны отличаться крѣпкимъ, пріятнымъ запахомъ, сохраняются, лучше всего, въ жестяныхъ сосудахъ.

Они **употребляются** только наружно для ваннъ и для обмываній, или въ домашнемъ хозяйствѣ какъ средство противъ насѣкомыхъ, напр. противъ моли.

258. Flores Malvae.

Flores Malvae silvestris s. vulgaris. Цвѣты лѣсной просвирки или мальвы. Malvenblüthen. Fleurs de Mauve. Mallow flowers.

Происхожденіе и описаніе. Malva silvestris L. сем. Malvaceae, отдѣлъ Malveae, растетъ въ дикомъ состояніи въ бо́льшей части Европы, за исключеніемъ крайняго сѣвера, затѣмъ въ Алжирѣ, западной и средней Азіи, сѣверо-западной Индіи. Она имѣетъ ползучій или прямостоящій волосистый стебель, листья бо́льшею частію съ 5 заостренными лопастями; края ихъ волнисто-зубчатые, у основанія они сердцевидные, или притупленные. На 3—5 цвѣточныхъ ножкахъ, развивающихся въ пазухахъ листьевъ, сидятъ цвѣтки, представляющіе оффицинальный товаръ. Фармакопея ихъ описываетъ такъ:

Рис. 170. Malva silvestris L.

Цвѣты мальвы состоятъ изъ 5-лопастной чашечки, имѣющей снаружи еще другую 3-листную чашечку (epicalyx). Длина чашечки около 5 mm. Внѣшняя чашечка состоитъ изъ 3 отдѣльныхъ листковъ, снабженныхъ по краямъ жесткими, отстающими волосками. Цѣльнокрайнія лопасти внутренней чашечки, сросшіяся между собою у основанія, съужены у верхушки; края ихъ также снабжены жесткими волосками. Вѣнчикъ 5-лепестный, длиною около 2 cm.; лепестки очень нѣжные и тонкіе, обратно яйцевидные, у основанія съужены и утолщены; верхушки ихъ расширены и дву-лопастны. Лепестки у основанія своего сросщены между собою и съ общею трубкою тычинокъ. Цвѣтъ вѣнчика фіолетовый съ пурпуровыми жилками. Вѣнчики сухаго товара имѣютъ однообразно-фіолетовый цвѣтъ.

Вкусъ цвѣтовъ мальвы слизистый. При смачиваніи вѣнчика кислотою, фіолетовый цвѣтъ измѣняется въ красный, а отъ ѣдкаго амміака—въ зеленый.

Въ медицинѣ употребляютъ сушеные, не вполнѣ развитые съ чашечками цвѣтки, очищенные отъ цвѣточныхъ ножекъ. За исключеніемъ нѣкоторыхъ сборовъ, они отпускаются въ неизрѣзанномъ видѣ.

5 ч. свѣжихъ цвѣтковъ даютъ 1 ч. сухихъ. Они содержатъ слизь и употребляются внутрь и наружно какъ размягчающее и успокоивающее средство.

*259. Flores Millofolii.

Summitates Millefolii. Цвѣты тысячелистника или кровавника. Schafgarbenblüthen. Fleurs de Millefeuille.

Происхожденіе и описаніе. Achillea Millefolium L. сем. Compositae, представляетъ собою многолѣтнее растеніе, встрѣчающееся по всей Европѣ до Альповъ, сѣверной Азіи и сѣверной Америкѣ на необработанныхъ мѣстахъ, дорожкахъ и лугахъ. — Травянистый, круглый, волосистый или почти гладкій стебель сильно развѣтвляется въ своей верхней части. Листья супротивные, нижніе съ черешками, длиною 15 — 30 cm., верхніе — сидячіе, продолговатые или линейно-ланцетовидные, двояко- или трояко-перисто-разсѣченные, съ ланцетовидными, линейными, яйцевидными лопастями, оканчивающимися шипами и цѣльнокрайнею или зубчатою пластинкою.

Цвѣточныя корзинки (anthodia) расположены въ видѣ весьма вѣтвистаго, плоскаго щитка (corymbus). Корзинки эти лучисты, длиною около 2 mm., въ діаметрѣ до 5 mm. Цвѣточное ложе узкое, конусо- или вертенообразное, усажено продолговатыми, пленчатыми, прозрачными щетинками; на немъ находятся пять женскихъ, бѣлыхъ (иногда розовыхъ) лучевыхъ язычковыхъ цвѣтковъ, съ короткимъ, широкимъ, 3-зубчатымъ отгибомъ и отъ 15 — 20 двуполыхъ, трубчатыхъ, бѣлыхъ, срединныхъ цвѣтковъ, съ 5-лопастнымъ отгибомъ. Обвертка состоитъ изъ черепицеобразныхъ, зеленоватыхъ чешуекъ, съ буроватымъ краемъ. Запахъ цвѣтковъ ароматный, вкусъ пряный, горьковато-вяжущій.

Употребляются сушеныя, очищенныя отъ стебельковъ цвѣточныя корзинки и отпускаются въ неизрѣзанномъ видѣ.

Дѣйствующія составныя части цвѣтковъ тысячелистника представляютъ эѳирное масло, горькое вещество, смола и дубильное вещество. Bley получилъ изъ цвѣтковъ 0,1% зеленовато-желтаго эѳирнаго масла. Найденный Zanon'омъ растворимый въ водѣ и спиртѣ ахиллеинъ представляетъ по v. Planta (1870) органическое основаніе.

Цвѣтки тысячелистника собираются въ іюнѣ и іюлѣ мѣсяцахъ, высушиваются быстро въ тѣни и сохраняются въ жестяныхъ ящикахъ; 5 ч. свѣжихъ цвѣтковъ даютъ 1 ч. сухихъ.—Они употребляются въ настоящее время лишь какъ народное средство.

*260. Flores Rosae Gallicae.

Petala Rosae rubrae. Лепестки французской розы. Rosenblätter. Pétales de roses de Provins. Red Rose Petals.

Употребляются сушеныя, не развернувшіяся махровыя почки (Alabastra) разновидности Rosa Gallica L. сем. Rosaceae, растущей въ южной и мѣстами даже въ средней Европѣ въ дикомъ состояніи и культивируемой въ садахъ средней и южной части Европы, преимущественно южной Франціи и Голландіи, въ многочисленныхъ разновидностяхъ.

Многочисленные темно-красные лепестки, разводимой для продажи формы съ махровыми цвѣтками (гдѣ всѣ тычинки превращены въ лепестки), свернуты въ видѣ конуса, темная вершина котораго соотвѣтствуетъ плотно охватывающимъ другъ-друга тѣсными спиралями верхнимъ частямъ лепестковъ, тогда какъ нижняя часть сросшихся вѣнчика и чашечки представляетъ собою широкое свѣтло-желтоватое основаніе перваго. Длина и ширина основанія конуса отъ 12—14 mm. Запахъ слабый, розовый; вкусъ вяжущій.

Не развернувшіяся еще почки собираются; отъ вынутыхъ изъ нихъ лепестковъ отрѣзываются ножницами желтыя нижнія основанія, лепестки просушиваются въ темномъ мѣстѣ и сохраняются въ плотно закупориваемыхъ сосудахъ, защищенными отъ свѣта и сырости. 400 почекъ даютъ около 1 kg. сухихъ лепестковъ.

Составныя части. Красящее вещество (антоціанъ), растворимое въ спиртѣ и эѳирѣ, затѣмъ дубильное вещество, слѣды эѳирнаго масла (Oleum Rosarum см. № 488), кверцитринъ (по Filhol'ю), около 20% сахара, галловая кислота, камедь и минеральныя соли.

Примѣненіе. Для сборовъ, преимущественно какъ вяжущее въ народной медицинѣ; для приготовленія розоваго меда. Лепестки отпускаются въ неизрѣзанномъ видѣ.

Flores Rosae pallidae s. centifoliae. Лепестки разводимой вездѣ въ безчисленномъ количествѣ разновидностей, Rosa centifolia L., были оффицинальны по 3 изданію нашей фармакопеи. Они собирались съ распустившихся свѣтло-розовыхъ махровыхъ цвѣтковъ и просушивались въ тѣнистомъ мѣстѣ. Изъ 8 ч. свѣжихъ лепестковъ получилось 1 ч. сухихъ. Такъ какъ послѣдніе содержатъ тѣже самые составныя части, какъ и лепестки выше описанной французской розы, которые при этомъ болѣе чѣмъ 10 разъ дороже, то неизвѣстно, съ какою цѣлью они были замѣнены дорогимъ заграничнымъ товаромъ.

Свѣжесобранные лепестки укладываются иногда въ горшокъ вмѣстѣ съ солью и сохраняются такимъ образомъ, покрытые тяжелымъ камнемъ. Такого рода „соленые розовые цвѣтки“ (Flores Rosae saliti) могутъ служить для приготовленія розовой воды для ручной продажи.

---

261. Flores Sambuci.

Бузинный цвѣтъ. Цвѣты черной бузины. Holunderblüthen. Fliederblüthen. Fleurs de sureau. Elder-flowers.

Исторія. Медицинское употребленіе бузины очень давнишнее, но раньше предпочитали плоды и корку, нашедшую себѣ въ послѣднее время примѣненіе вновь. Valerius Cordus употреблялъ Cymae Sambuci и училъ приготовленіе Olei Sambuci настаиваніемъ цвѣтковъ въ маслѣ.

Происхожденіе и описаніе. Sambucus nigra L., сем. Caprifoliaceae.—Общеизвѣстный кустарникъ, въ средней полосѣ европейско-азіатской флоры, отъ Испаніи до Кавказа и южной Сибири. Соцвѣтіе, представляющее полузонтикъ, состоитъ изъ 5 главныхъ вѣтвей, которыя дальше развѣтвляются такимъ же образомъ и, наконецъ, оканчиваются вилообразно. — Прилистниковъ нѣтъ. Мелкіе, актиноморфные цвѣтки имѣютъ 4—5 зубчатую, зеленую чашечку, колесовидный, 5-лопастный, желтовато-бѣлый верхній вѣнчикъ, легко от-

падающій; 5 лопастей вѣнчика округло-яйцевидны и отклонены подъ прямымъ угломъ. Пять тычинокъ съ желтыми, дву-гнѣздными пыльниками, чередуются съ лепестками. Завязь нижняя, 3-гнѣздная, односѣмянная. Поперечникъ цвѣтка равняется 6 — 7 mm. Запахъ слабый, ароматный; вкусъ слизисто-сладковатый.

Бузина цвѣтетъ въ іюнѣ и іюлѣ мѣсяцахъ и, такъ какъ цвѣтки быстро отпадаютъ, то соцвѣтіе отрѣзывается, какъ только распустится. Высушиваніе производится быстро на солнцѣ или при искусственномъ нагрѣваніи, такъ какъ при небрежномъ обращеніи цвѣтки скоро бурѣютъ, и въ такомъ видѣ фармакопеею болѣе не допускаются къ употребленію. Послѣднею допускается употребленіе соцвѣтій или отдѣльныхъ цвѣтковъ, только безъ стеблей, даже съ примѣсью нераскрывшихся еще цвѣточныхъ почекъ. Для освобожденія отъ стеблей совершенно просушенные цвѣтки протираются сквозь подходящее сито. Высушенные цвѣтки окрашены въ свѣтло-сѣро-желтый цвѣтъ обильно высыпавшеюся цвѣточною пыльцею. 8 ч. свѣжаго соцвѣтія даютъ 1 ч. сухихъ цвѣтковъ.

Какъ **постороннія примѣси** встрѣчаются цвѣтки:

Sambucus Ebulus L. Полузонтикъ при основаніи 3-вѣтвистый. Пыльники красные.

Sambucus racemosa L. Коническія, вертикально-стоячія соцвѣтія, отдѣльныя вѣтви близко придвинуты другъ къ другу. Цвѣтки сперва зеленоватые, затѣмъ желтовато-бѣлые.

Какъ **составную часть** слѣдуетъ упомянуть кристаллизующееся эѳирное масло, находящееся въ цвѣтахъ около 0,025% (Schimmel и Ко). Послѣднее является носителемъ характернаго запаха цвѣтковъ. Затѣмъ были въ нихъ найдены дубильное вещество и слизь.

Примѣненіе. Бузинный цвѣтъ представляетъ составную часть Spec. laxant. и излюбленное народное средство, употребляемое въ водномъ настоѣ какъ потогонное.

---

262. Flores Tiliae.

Flores cum bracteis Tiliae. Липовый цвѣтъ съ прицвѣтниками. Lindenblüthen. Fleurs de tilleul. Linden flowers. Blossom of a linden-tree.

Исторія. Древніе употребляли въ медицинѣ лубъ и листья липы, примѣненіе цвѣтковъ не простирается дальше среднихъ вѣковъ.

Происхожденіе и описаніе. Tilia parvifolia Ehrhardt (T. ulmifolia Scopoli, T. europaea L. [1]), T. microphylla Ventenat., T. vulgaris Hayne, послѣдняя по настоящему=T. intermedia D. C., можетъ быть помѣсь со слѣдующимъ видомъ), сем. Tiliaceae, встрѣчается въ бо́льшей части Европы и Сибири, въ средней полосѣ Россіи, съ гладкими листьями, нижняя поверхность которыхъ отличается синевато-зеленымъ цвѣтомъ, съ буро-желтыми волосками въ углахъ нервовъ. Полузонтики съ 5 — 11 (до 13) цвѣтками, обращенными вверхъ приподнимающимся прицвѣтникомъ; плодъ — орѣшекъ съ тонкою оболочкою.

Tilia grandifolia Ehrhardt (T. platyphylla Scopoli, T. europaea L. [1]), T. pauciflora Hayne). Болѣе къ юго-востоку, но сильно распространена

[1]) Linné относитъ обѣ формы T. parvifolia и T. grandifolia къ одному виду Tilia europaea L.

культурою; съ одноцвѣтными съ обѣихъ сторонъ листьями и мягкими волосками. Полузонтики съ 2—5 цвѣтками, пониклые. Орѣшки съ деревянистою оболочкою. (Рис. 171.)

Tilia tomentosa Moench (T. argentea Desf, T. alba W. K.). Встрѣчается въ Венгріи, часто разводится съ декоративною цѣлью; верхняя сторона листа гладкая, нижняя — сѣтчатая, углы нервовъ безъ волосковъ. Полузонтики изъ нѣсколько цвѣтковъ. Цвѣтки съ 5 лепестковидными стаминодіями. (Отдѣлъ: Decapetalae, между тѣмъ какъ два первыхъ вида, безъ стаминодій, принадлежатъ къ отдѣлу Pentapetalae).

Рис. 171. Соцвѣтіе Tilia grandifolia Ehrh.

Соцвѣтія представляютъ собою полузонтики (Cyma), главная ось которыхъ срастается со срединнымъ нервомъ цѣльнокрайняго прицвѣтника по всей половинѣ протяженія послѣдняго; форма прицвѣтника удлиненно-ланцетовидная, съ притупленою вершиною. Цвѣтки, двуполые у двухъ первыхъ видовъ, имѣютъ отъ 1—1,5 cm. въ поперечникѣ, они блѣдновато-желты, съ весьма пріятнымъ запахомъ, исчезающемъ при высушиваніи. Чашечка 5-листная, зеленая, опадающая; вѣнчикъ 5-лепестный, лепестки длиннѣе чашечки, яицевидные, свѣтло-желтые. Многочисленныя (30—40) тычинки длиннѣе лепестковъ, съ прикрѣпленными горизонтально пыльниками, расположены въ нѣсколько рядовъ и приросли къ ложу цвѣтка. Сидячая, 5-гнѣздная завязь оканчивается длиннымъ столбикомъ, съ коротко-5-лопастнымъ рыльцемъ. Вкусъ липоваго цвѣта слизисто-сладковатый и слегка вяжущій.

Собираніе. Липа цвѣтетъ въ іюлѣ мѣсяцѣ, T. grandifolia 2 недѣлями раньше. Съ обоихъ видовъ собираются соцвѣтія, вмѣстѣ съ прицвѣтниками (bracteae), хотя послѣдніе не имѣютъ ни вкуса, ни запаха и, слѣдовательно, лишены возможности, принимать участіе въ предполагаемомъ дѣйствіи товара. 7 ч. свѣжихъ цвѣтковъ даютъ 2 ч. сухихъ. Пріятный запахъ свѣжихъ цвѣтковъ исчезаетъ почти совершенно при высушиваніи. Они отпускаются въ изрѣзанномъ видѣ.

Составныя части. Слѣды эѳирнаго масла, слизь, воскъ, сахаръ, дубильное вещество. Въ листьяхъ Tiliae parvifoliae Fick нашелъ иногитъ. Прицвѣтники не содержатъ эѳирнаго масла, но за то, по Moeller'у, больше слизи и дубильнаго вещества.

Примѣненіе. Липовый цвѣтъ представляетъ исключительно предметъ ручной продажи. Онъ употребляется какъ легкое потогонное и противосудорожное средство.

---

263. Flores Verbasci.

Цвѣты царскаго скипетра или коровяка или медвѣжьяго уха. Wollkrautblumen. Königskerzenblumen. Himmelbrandblumen. Fleurs de bouillon-blanc. Fleurs de molène. Fleurs de bonhomme. Flowers of wool-blade. Torchs. Torch-weed-flowers.

Исторія. Различные виды рода Verbascum служили уже древнимъ какъ лѣкарство и употреблялись также и въ среднихъ вѣкахъ; но раньше предпочитали листья и корень и употребляли цвѣтки болѣе для краски волосъ.

Происхожденіе и описаніе. 1) Verbascum Thapsus L. 2) V. phlomoïdes L. и 3) V. thapsiforme Schrader (сем. Scrophulariaceae, отдѣлъ Antirrhineae) принадлежатъ въ родѣ Verbascum къ раздѣленію Candelaria Asch., и подраздѣленію Thapsus Benth (отчасти). Послѣднее характеризуется своимъ сжатымъ соцвѣтіемъ, очень короткими, во время цвѣтенія, цвѣтоножками, 3 верхними волосистыми тычинками, между тѣмъ какъ 2 нижнія тычинки бываютъ длиннѣе, голыя или почти голыя и несутъ горизонтально прикрѣпленные пыльники. Стебель покрытъ густымъ слоемъ пушистыхъ волосковъ. Оба послѣднихъ вида имѣютъ колесоводные вѣнчики и рыльце у нихъ прикрѣплено къ столбику сбоку; 2 длинныя, нижнія тычинки, $1^1/_2$ до 2 раза длиннѣе пыльниковъ. Верхніе и средніе листья у V. thapsiforme Schrader (V. Thapsus G. Meyer), снабжены длиннымъ влагалищемъ, доходящемъ внизъ по стеблю до слѣдующаго листа, между тѣмъ какъ у V. phlomoïdes L. влагалище это короткое. Цвѣтки послѣдняго вида на половину меньше цвѣтковъ перваго, онъ и самъ меньше перваго. V. thapsiforme достигаетъ высоты 2 m. Вѣнчики принадлежащаго къ тому же раздѣленію V. Thapsus L. имѣютъ форму болѣе колокольчатую, а не колесовидную и снабжены головчатыми рыльцами.—Цвѣторасположеніе является въ видѣ отдѣльныхъ соцвѣтій, образующихъ вокругъ стебля сжатый колосъ, каждое отдѣльное соцвѣтіе представляетъ 3-цвѣтную развилину (dichasium), въ которой изъ угловъ прилистниковъ развиваются боковые цвѣтки образованіемъ придаточныхъ почекъ. Такъ какъ въ каждой развилинѣ средній цвѣтокъ распускается раньше боковыхъ цвѣтковъ, а послѣдніе въ свою очередь раньше придаточныхъ, то на одномъ и томъ же растеніи находятся цвѣтки, представляющіе различную степень развитія. При хорошей погодѣ могутъ нѣсколько растеній въ небольшихъ промежуткахъ времени давать значительное количество цвѣтковъ.

Рис. 172. Verbascum thapsiforme Schrader. 1. Цвѣтущая верхушка растенія; 2. средняя часть стебля; 3. сѣмя; 4. тоже, въ продольномъ разрѣзѣ; 5. зрѣлая, открытая коробочка; 6. одна изъ пушистыхъ тычинокъ; 7. полуразвитая нижняя тычинка; 8. тоже, немного старше; 9. діаграмма; 10. раскрытый вѣнчикъ. (По Karsten'y.)

Употребляются сушеные, вполнѣ развитые, очищенные отъ чашечекъ, вѣнчики. Вѣнчики представляются по фармакопеѣ сростнолепестными, колесовидными, отъ 2 до 4 cm. въ поперечникѣ, желтыми, съ прикрѣпленными къ нимъ 5, не равной длины, тычинками, трубка вѣнчика очень короткая, около 2 mm. длиною; внутренняя поверхность вѣнчика гладкая, наружная волосистая. Изъ 5 тычинокъ 3 верхнія короче 2 нижнихъ и нити послѣднихъ голы, тогда какъ у 3 первыхъ они покрыты густымъ пушкомъ желтовато-бѣлыхъ волосковъ. Запахъ цвѣтковъ какъ бы мёдовый, вкусъ слизисто сладкій.

Къ словамъ фармакопеи немного прибавить: волоски, покрывающія наружную поверхность вѣнчика, коротки, жестки, вѣтвисты. Волоски, находящіяся на 3 короткихъ тычинкахъ, одноклѣточны, мягки, сложены лентообразно при высушиваніи, верхніе концы распирены, покрыты мелкими возвышенными точечками. При высушиваніи или въ

жидкостяхъ, отнимающихъ воду, въ нихъ выдѣляются сферокристаллы (рис. 173). Затѣмъ вѣнчикъ снабженъ железками, сидящими на малоклѣточныхъ ножкахъ.

Собираются одни вѣнчики при сухой погодѣ, высушиваются въ тонкомъ слоѣ возможно скоро и сохраняются въ темномъ мѣстѣ въ хорошо закупоренныхъ сосудахъ. Собранные при сырой погодѣ или разложенные при высушиваніи толстымъ слоемъ цвѣтки принимаютъ бурый цвѣтъ и въ такомъ видѣ по фармакопеѣ уже болѣе не годны для употребленія. 7—8 ч. свѣжихъ даютъ 1 ч. сухихъ. Непріятный запахъ свѣжихъ цвѣтковъ исчезаетъ при высушиваніи и превращается въ какъ бы мёдовый или совсѣмъ исчезаетъ.

Рис. 173. Волоски Flor. Verbasci. (f) Волоски тычинокъ со сферокристаллами; (c) волоски наружной поверхности вѣнчика. (По Moeller'y.)

Посторонніе примѣси. Къ цвѣткамъ оффициальныхъ видовъ не должны быть примѣшаны цвѣтки подраздѣленія Lychnitis: Verbascum Lychnitis L., V. nigrum L. и раздѣленія Blattaria: V. Blattaria L., V. phoeniceum L. Verbascum nigrum фармакопея характеризуетъ тѣмъ, что у него на вѣнчикѣ, въ зѣвѣ находятся бурыя пятна, а тычинки пушисты, фіолетоваго цвѣта. Согласно приведеннымъ выше признакамъ не соотвѣтствуютъ характеристикѣ фармакопеи вѣнчики приведеннаго самою фармакопеею третьяго вида производящаго растенія, т. е. V. Thapsus L. (какъ было сказано, вѣнчики послѣдняго отличаются болѣе колокольчатою формою, противъ колесовидной 2 другихъ видовъ и т. д.) Между двумя остальными видами замѣчается менѣе разницы, такъ что Franchet ихъ соединилъ даже въ одинъ общій видъ: V. phlomoides.

Составныя части. Цвѣтки содержатъ слѣды эѳирнаго масла, жиръ, сахаръ (11% — Rebling), камедь, желтое красящее вещество, фосфорно-яблочно-уксуснокислыя соли (Hager), 4,8% золы (Flückiger.).

Примѣненіе. Употребляются рѣдко per se въ водномъ настоѣ и образуютъ составную часть груднаго чая. Такъ какъ они не отличаются особымъ цѣлительнымъ дѣйствіемъ и относительно количества слизи значительно уступаютъ другимъ составнымъ частямъ груднаго чая, то ради краснваго желтаго цвѣта ими пользуются лишь какъ украшеніемъ.

*264. Folia.

Листья. Blätter. Feuilles. Leaves.

Листья оффицинальныхъ растеній должны собираться во время расцвѣтанія и тотчасъ же высушиваться. Высушиваніе производится раскладываніемъ свѣже-собранныхъ листьевъ на полу или же развѣшиваніемъ небольшихъ пучковъ листьевъ въ сухомъ и тепломъ мѣстѣ. Сушеныя листья очищаются отъ стеблей, черешковъ и другихъ постороннихъ частей и сохраняются въ сухомъ мѣстѣ, въ деревянныхъ или жестяныхъ ящикахъ или въ тщательно закрытыхъ бочкахъ.

Всѣ листья должны имѣть надлежащій видъ, цвѣтъ и свойственный имъ запахъ и вкусъ. Листья давняго сбора должны быть замѣняемы свѣже-высушенными.

См. также общія примѣчанія къ Flores, №·252.

265. Folia Belladonnae.

Листья белладонны или сонной одури, красавки. Belladonnablätter. Tollkirschenblätter. Feuilles de Belladone. Feuilles de la morelle furieuse. Belladonna-leaves. Dwale-leaves.

Исторія. Знали ли древніе белладонну, трудно сказать, можетъ быть, что она была принята въ научную медицину лишь въ среднихъ вѣкахъ, послѣ того, какъ ею пользовались въ народѣ для лѣченія животныхъ и, можетъ быть, и для отравленій съ преступною цѣлью. Въ 16 столѣтіи появилось въ Италіи названіе Belladonna, по всей вѣроятности вслѣдствіе того, что растеніе служило для косметическихъ цѣлей, затѣмъ и вслѣдствіе его способности, расширять зрачки.

Происхожденіе. Atropa Belladonna L., сем. Solanaceae, отдѣлъ Curvembryae — Atropeae. Многолѣтнее растеніе это имѣетъ вилообразно-вѣтвистый стебель, въ 1 метръ и болѣе вышиною, покрытый железисто-волосистымъ пушкомъ. На нижней, лишенной вѣтвей, части стебля листья расположены одиночно и разсѣянно, въ области вѣтвей встрѣчаются вмѣстѣ по одному большому листу съ однимъ маленькимъ, изъ которыхъ большой завернутъ краями наружу. Пониклые цвѣтки, обыкновенно прикрытые парою листьевъ, снабжены зеленою, 5-раздѣльною чашечкою, яицевидныя, заостренныя лопасти которой расположены въ видѣ чаши вокругъ основанія цилиндрически-колокольчатаго, снизу желтовато-бураго, сверху грязно-фіолетоваго вѣнчика; послѣдній вдвое длиннѣе чашечки. Тычинокъ 5, прикрѣпленныхъ къ основанію вѣнчика.

Продолговато-яйцевидная завязь, сидящая на кольцеобразномъ дискѣ, снабжена нитевиднымъ столбикомъ, несущимъ расширенное дву-сторонно отогнутое внизъ рыльце. Плодъ представляетъ блестяще-черную, наполненную фіолетовымъ сокомъ, сладковатую ягоду со многими мелкими сѣменами. Цвѣтетъ отъ іюня до августа.

Белладонна встрѣчается въ дикомъ состояніи во всей средней Европѣ, отъ Испаніи до передней Азіи, и во многихъ мѣстахъ культивируется: въ Германіи (около Берлина, на Гарцѣ, у Рейна), Англіи, Остъ-Индіи.

Описаніе. Фармакопея предписываетъ употребленіе сушеныхъ листьевъ дикорастущаго цвѣтущаго растенія, которые должны быть заготовляемы ежегодно свѣжими. Это требованіе основывается на наблюденіяхъ, что во время цвѣтенія, по Schroff'y даже немного позже, когда растеніе уже снабжено плодами, листья содержатъ больше дѣйствующаго начала, чѣмъ въ другое время. То же самое подтверждается Gerrard'омъ (1882). Послѣдній нашелъ, что листья дикорастущей белладонны богаче алкалоидами, чѣмъ листья культивированной.

Товаръ описывается фармакопеею слѣдующими словами: очертаніе тонкихъ и ломкихъ листьевъ яйцевидно удлиненное; они цѣльнокрайніе, постепенно съуживаются къ черешку листьевъ; длина ихъ около 15 cm., ширина около 10 cm. Нижняя поверхность листовыхъ нервовъ, пре-

Рис. 174. Надкожица верхней стороны листа Atropa Belladonna L. съ просвѣчивающею, находящеюся подъ нею тканью. (K) Клѣтки съ мелко-кристаллическимъ содержимымъ; (fv) сосуды; (st) устьица. (По Vogl'ю.)

имущественно молодыхъ, покрыта многоклѣточными и короткими головчатыми, железистыми волосками. Съ помощью лупы на обѣихъ сторонахъ листа можно отличить многочисленные, бѣловатые, точечные бугорки. Вкусъ горьковатый, непріятный.

Къ этому можно прибавить еще слѣдующія подробности: бѣловатые, точечные бугорки на обѣихъ сторонахъ листа выступаютъ съ особою ясностью на сухомъ товарѣ. Они представляютъ довольно объемистыя клѣтки, наполненныя мелкокристаллическою щавелевокислою известью. Эти клѣтки являются характерными для листьевъ сонной одури и даютъ возможность, отличить послѣдніе съ достовѣрностью отъ листьевъ другихъ ядовитыхъ, примѣняемыхъ въ фармаціи, растеній семейства Solanaceae, такъ какъ у Datura Stramonium щавелевокислая известь встрѣчается въ друзахъ, а у Hyosciamus niger въ

видѣ призматическихъ кристалловъ и квадратъ-октаэдровъ значительной величины. (Рис. 174.)

Даже въ мельчайшемъ порошкѣ листьевъ названный мелкокристаллическій порошокъ можетъ быть распознанъ подъ микроскопомъ, особенно послѣ обработки порошка крѣпкимъ растворомъ хлоралгидрата; но при этомъ не слѣдуетъ забывать, что иногда онъ встрѣчается довольно рѣдко и поэтому требуетъ иной разъ довольно напряженнаго отыскиванія [1]). — Волоски, покрывающіе на болѣе старыхъ листьяхъ листовые нервы нижней поверхности послѣднихъ, принадлежатъ къ типу простыхъ железистыхъ трихомъ, сидящихъ на 2—6 клѣточной ножкѣ съ одной верхушечной железистой клѣткой и къ такимъ, въ которыхъ на болѣе короткой ножкѣ находится головка изъ 6 клѣтокъ, расположенныхъ въ 2 ряда. Устьица встрѣчаются на обѣихъ сторонахъ листа. Надкожицы, палиссадный и зубчатый мезофиллъ не представляютъ ничего особеннаго.—Мѣстонахожденіемъ атропина служатъ по de Wèvre (1888) надкожица и окружность флоэмы сосудистыхъ пучковъ.

Составныя части. Наиболѣе важную составную часть листьевъ красавки представляютъ такъ наз. алкалоиды белладонны. Дикорастущее растеніе содержитъ, по достовѣрнымъ даннымъ, первоначально преимущественно гіосціаминъ $C_{17}H_{23}NO_3$. а рядомъ съ послѣднимъ немного атропина и гіосцина и др. основаній. Содержаніе алкалоидовъ въ листьяхъ колеблется между 0,2 — 0,6% и болѣе; они находятся тамъ въ видѣ яблочнокислыхъ солей. Затѣмъ въ листьяхъ находится белладонинъ, представляющій по Ladenburg'y и Roth'y смѣсь атропина съ оксиатропиномъ, по Merling'y — алкалоидъ съ формулою $C_{17}H_{21}NO_3$, отличающійся, слѣдовательно, отъ атропина отсутствіемъ одной частицы H_2O, затѣмъ аспарагинъ (выкристаллизующійся иногда изъ экстракта), вещество, отличающееся разноцвѣтнымъ отливомъ, хризатроповая кислота (идентична съ скополетиномъ $C_9H_5(CH_3)O_4$), лейкатроповая кислота ($C_{17}H_{32}O_3$), янтарная кислота, холинъ.

Зола листьевъ, просушенныхъ при 100°, составляетъ 14,5% (Flückiger). Въ 100 ч. порошка E. Dieterich нашелъ (1888) воды 9,45 — 12,25%, золы 11,15 — 13,20%, углекаліевой соли, высчитанной къ золѣ 18,57—41,67%, къ сухому веществу 2,07 — 5,80%.

Для **распознаванія листьевъ белладонны** въ смѣсяхъ можно пользоваться присутствіемъ описанныхъ выше клѣтокъ съ мелкимъ кристаллическимъ порошкомъ (но послѣднія могутъ отсутствовать и встрѣчаются также и въ другихъ растеніяхъ сем. Solanaceae), затѣмъ своеобразными волосками; но рѣшающее значеніе имѣетъ обыкновенно лишь мидріатическое свойство растенія, благодаря присутствію въ немъ атропина.

Сборъ и сохраненіе. Какъ предписывается фармакопеею, листья белладонны собираются съ цвѣтущаго, дикорастущаго растенія (у насъ въ Россіи на Волыни, въ Литвѣ и Польшѣ по В. А. Тихомирову) и быстро высушиваются при температурѣ, ниже 30°. 7 ч. свѣжихъ листьевъ даютъ 1 ч. сухихъ. Въ сухомъ видѣ листья сильно сморщиваются и почти совсѣмъ лишаются слабо-наркотическаго запаха, свойственнаго свѣжему товару. Они сохраняются съ предосторожностью (списокъ Б.) и замѣняются ежегодно свѣжесобранными (см. выше).

Какъ на **постороннія примѣси** къ оффицинальному товару указываютъ на листья Scopolia carniolica Jacq. отличающіеся очень тонкою надкожицею, свѣтло-зеленымъ цвѣтомъ, узко-продолговатою, въ верхней части болѣе широкою формою и отсутствіемъ волосковъ;

[1]) При извѣстныхъ условіяхъ онъ, будто, даже совсѣмъ отсутствуетъ, (см. De Bary, Anatomie p. 150).

затѣмъ на листья Solanum nigrum L., яйцевидные, или почти трехугольные, съ длинными черешками и суженные къ черешку, цѣльнокрайніе или зубчатые, длиною около 4—8 cm., а шириною 3—4 cm.

Примѣненіе. Наружно и внутрь при нервныхъ болѣзняхъ, коклюшѣ, падучей болѣзни, различныхъ неврозахъ. (См. также Atropinum sulfuricum).

Высшій однократный пріемъ: 3 грана = 0,18 g.
Высшій суточный пріемъ: 9 гранъ = 0,56 g.

---

266. Folia Digitalis.

Листья наперстянки. Fingerhutblätter. Feuilles de Digitale. Grande digitale. Foxglove-leaves.

Исторія. Древніе не знали наперстянки и старые нѣмецкіе ботаники и врачи (Fuchs, Tabernaemontanus и др.), хотя и говорятъ о ней, но по всей вѣроятности не пользовались ея врачебнымъ свойствомъ, такъ какъ, ради горькаго вкуса, она ими ставлялась въ одинъ разрядъ съ горечавкою. Но пользованіе ею въ народной медицинѣ, особенно въ Англіи, можно преслѣдовать, по Flückiger'y, до 11 столѣтія. Въ 1650 г. листья наперстянки были помѣщены въ Лондонскую фармакопею. Введенію средства въ ученую медицину содѣйствовалъ въ значительной степени W. Withering въ Бирмингамѣ (1775).

Происхожденіе. Digitalis purpurea L. сем. Scrophulariaceae, отдѣлъ Antirrhineae, растетъ во всей западной Европѣ до южной части Скандинавскаго полуострова, преимущественно въ гористыхъ лѣсахъ, рѣже въ долинахъ; культивируется какъ декоративное растеніе, иногда, но рѣже, и для лѣкарственныхъ цѣлей. Двухлѣтнее растеніе даетъ въ первомъ году большую розетку низовыхъ листьевъ. Во 2 году развивается стебель, достигающій часто вышиною до 2 метровъ, обыкновенно простой, съ попеременными листьями и большею, одностороннею верхушечною кистью крупныхъ, розовыхъ цвѣтковъ, лежащихъ на прицвѣтникахъ. Пятираздѣльная чашечка охватываетъ колокольчато-раздутый вѣнчикъ, суженный надъ завязью и снабженный почти двугубымъ краемъ. Двѣ короткія и двѣ длинныя тычинки (Didynamia по Linné) прижаты къ трубкѣ вѣнчика и сближены попарно въ верхней части. Прижатый такимъ же образомъ столбикъ оканчивается двулопастнымъ рыльцемъ. Плодъ представляетъ двустворчато растрескивающуюся коробочку со многочисленными сѣмянами.

Описаніе. Оффицинальный товаръ состоитъ изъ сушеныхъ листьевъ дикорастущей наперстянки, собираемыхъ ежегодно свѣжими во время цвѣтенія. Листья представляются, по фармакопеѣ, продолговато-яйцевидными или яйцевидно-ланцетными, длиною отъ 5 до 25 cm. и шириною отъ 5—6 cm.; края листьевъ неравномѣрно округло-зубчатые. Нижніе листья снабжены длинными крылатыми черешками; средніе имѣютъ короткіе черешки, верхніе сидячіе. Сверху листья морщинисты, темно-зелены, нѣсколько волосисты; снизу, вслѣдствіе обилія мягкихъ волосковъ, сѣроваты; нижняя поверхность листа обладаетъ характерною, многоугольною сѣтью сильно-выдающихся сосудистыхъ пучковъ. Противъ свѣта видна внутри крупной сѣти еще болѣе мелкопетлистая (рис. 176). — Настой листьевъ на 10 ч. кипящей воды имѣетъ буроватый цвѣтъ, противно-горькій, не ароматный вкусъ и кислую реакцію на лакмусовую бумагу. Растворъ хлорнаго желѣза, прибавленный къ настою, производитъ бурое окрашиваніе и, затѣмъ, часа черезъ

3—4, бурый осадокъ. Растворъ таннина даетъ обильный осадокъ, а разбавленномъ 3 ч. воды настоѣ — мутность, трудно растворимую избыткѣ раствора таннина.

Клѣтки надкожицы верхней стороны листа имѣютъ многоугольную фор встрѣчающіяся здѣсь рѣже, чѣмъ на нижней сторонѣ, устьица относительно уаки, н кожица нижней стороны листа отличается неправильнозвѣдчатымъ очертаніемъ клѣто и многочисленными, болѣе широкими устьицами. Волоски состоятъ изъ тонкостѣнны клѣтокъ, числомъ до 6, чаще всего изъ 3 — 5, обыкновенно нѣсколько суженны у полюсовъ, они покрыты мелчайшими, точечными бугорками. Иногда встрѣчаютс волоски, снабженные одноклѣточною головкою и железистые волоски на коротки

Рис. 175. Листъ наперстянки съ нижней стороны. 1/3.

Рис. 176. Кусокъ листа наперстянки, поставленный противъ свѣта, чтобы видѣть между крупными нервами мелкую сѣть.

ножкахъ, съ 1 или 2 клѣточною головкою. Кристалловъ нѣтъ. (Отличіе от оффициальныхъ листьевъ изъ сем. Solanaceae). Палиссадная паренхима и мезофилл нормальны (рис. 177).

Непріятный запахъ, свойственный свѣжимъ листьямъ, исчезаетъ почти совершенно при высушиваніи, но появляется вновь въ водномъ настоѣ.

Составныя части. Въ 1845 г. Homolle изолировалъ впервые дѣйствующее начало листьевъ наперстянки и назвалъ его дигиталиномъ, но скоро оказалось, что это не самостоятельное химическое вещество, а представляетъ простую смѣсь. Съ тѣхъ поръ были произведены многочисленныя изслѣдованія, не приносившія, однако,

положительныхъ результатовъ. Для выясненія дѣла служили болѣе всего изслѣдованія Schmiedeberg'a, изолировавшаго 4 вещества, находящихся въ продажныхъ дигиталинахъ и въ листьяхъ: 1 Дигитонинъ $C_{31}H_{52}O_{17}$(?), бѣлый, аморфный, легко растворимый въ водѣ и спиртѣ, труднѣе въ безводномъ спиртѣ, нерастворимый въ эѳирѣ, бензолѣ и хлороформѣ. Имѣетъ много сходства съ сапониномъ. Разведенныя кислоты его расщепляютъ на сахаръ, дигитореснинъ и дигитонеинъ. Не принимаетъ участія въ дѣйствіи листьевъ наперстянки. 2. Дигиталинъ $(C_5H_8O_2)_n$. Безцвѣтныя, сильно преломляющія свѣтъ, шаровидныя, некристаллическія тѣльца, почти нерастворимыя въ холодной водѣ, трудно — въ эѳирѣ и хлороформѣ, легко — въ спиртѣ. Въ крѣпкой сѣрной кислотѣ растворяется золотисто-желтымъ цвѣтомъ, превращающимся въ розовый по прибавленіи слѣдовъ брома. При кипяченіи спиртнаго раствора съ сильно разбавленною соляною кислотою расщепляется на глюкозу и дигиталорезинъ. Обусловливаетъ на ряду съ слѣдующими дѣйствіе наперстянки. 3. Дигиталеинъ. Представляетъ желтую, аморфную массу, легко растворимую

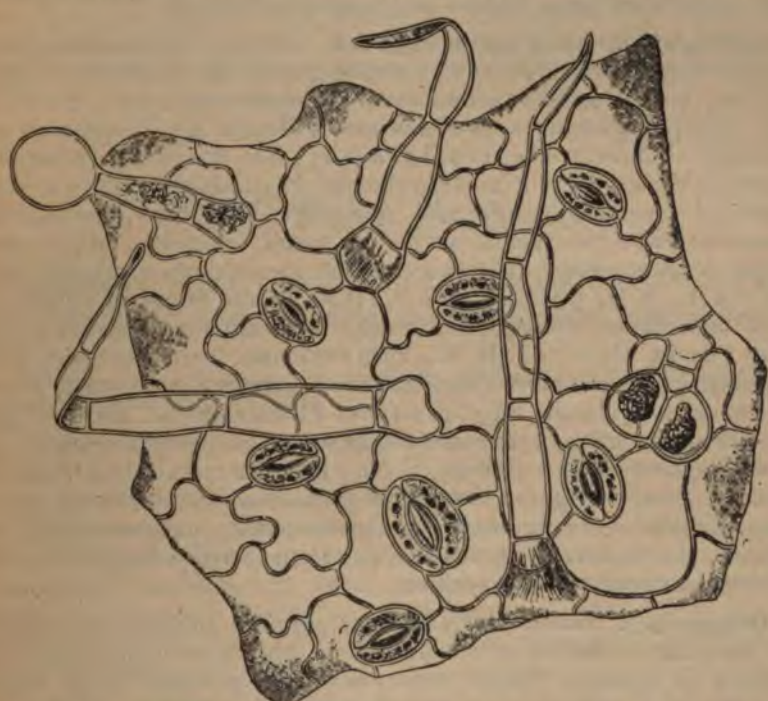


Рис. 177. Надкожица нижней стороны листа наперстянки. (По Moeller'y.)

ъ водѣ и спиртѣ, трудно — въ эѳирѣ и хлороформѣ, сильно пѣнится въ водномъ аствор. Расщепляется при кипяченіи на глюкозу и дигиталирезинъ. 4. Дигиок синъ $C_{21}H_{32}O_7$(?). Блестящія иголки, съ перламутовымъ отливомъ или четырехранные пластинки, нерастворимыя въ водѣ, трудно растворимыя въ эѳирѣ, легко — ъ горячемъ спиртѣ и хлороформѣ. Точка плавленія 240°. При кипяченіи спиртнаго аствора съ сильно разведенными минеральными кислотами, онъ превращается въ тосирезинъ, смолообразное вещество, не растворимое въ водѣ. Слѣдовательно дигитоксинъ не есть глюкозидъ. Наиболѣе сильно дѣйствующее составное начало наперстянки.

Многочисленныя другія составныя части, упомянутыя въ литературѣ, представляютъ частью продукты разложенія вышеупомянутыхъ, частью онѣ мало изслѣдованы, а также и не представляютъ опредѣленныхъ химическихъ соединеній. Marmé нашелъ инозитъ. Зола составляетъ 10,56% (Flückiger). Такъ какъ большое число составныхъ частей наперстянки соединяется съ таннином, то предписанный фармакопеею способъ изслѣдованія (см. выше) можетъ отлично служить для опредѣленія доброкачественности листьевъ наперстянки.

Имѣющіеся въ продажѣ различные сорта „дигиталина“ представляютъ или смѣси различныхъ составныхъ частей или же продукты разложенія послѣднихъ. Digitalinum Nativelle состоитъ преимущественно изъ дигитоксина Schmiedeberg'a съ незначительною примѣсью парадигитогенитина, продукта разложенія дигитонина и токсирезина. Digitalinum Homolle состоитъ изъ дигиталина Schmiedeberg'a съ небольшою примѣсью дигитоксина и дигитогенина. Дигиталинъ англійской фармакопеи соотвѣтствуетъ по существу послѣднему препарату. Digitalinum Germanicum состоитъ преимущественно изъ дигиталеина и дигитонина Schmiedeberg'a съ небольшими слѣдами дигиталина и дигитоксина.

Затѣмъ можно упомянуть еще: Digitalinum amorphum, Digitalinum crystallisatum, Digitalinum Merk'a и Digitalinum Felten'a. Всѣ эти препараты различаются между собою, разумѣется, и своимъ дѣйствіемъ, въ виду чего является обязанностью для аптекаря, передъ отпускомъ удостовѣриться въ томъ, что имъ отпускается на самомъ дѣлѣ препаратъ, предписанный врачемъ; иначе легко можно ожидать непріятныхъ послѣдствій.

Постороннія примѣси и подмѣси. Листья культивированныхъ растеній, недопускаемыхъ фармакопеею для употребленія, менѣе волосисты, иногда даже совсѣмъ голы. По изслѣдованіямъ v. Schroff'a листья культивированнаго растенія въ дѣйствіи не уступаютъ дикорастущимъ. — Листья Digitalis ambigua Murray, которые по Paschkis'y въ дѣйствіи не отличаются отъ оффицинальныхъ листьевъ, не имѣютъ черешковъ, они уже (шириною до 6 cm.), продолговатояйцевидны, болѣе заострены, менѣе пушисты, съ менѣе сильно выступающею сѣтью нервовъ. Подобнымъ внѣшнимъ видомъ обладаютъ листья D. lutea L. и D. parviflora Lam.—Листья видовъ Verbascum имѣютъ звѣздчатые волоски, они толще и не имѣютъ горькаго вкуса.— Листья Inula Conyza D. C. ярко-зеленые, эллиптическіе, ломкіе, заостренные, на верхней сторонѣ покрыты мягкими волосками, на нижней — тонкимъ пушкомъ, зазубрены или цѣльнокрайны. Внутри грубой сѣти нервовъ не видно въ проходящемъ свѣтѣ сѣти болѣе мелкой; вкусъ немного горьковатый. — Листья Symphytum officinale L. низбѣгающіе, нижніе — продолговато-ланцетовидные, съуживающіеся въ черешокъ, верхніе — ланцетовидные, цѣльнокрайніе, покрытые крупными волосками, не горькіе.—Листья Teucrium Scorodonia L. голые, длинно-черешчатые, цѣльнокрайные.

Сохраненіе. Запасъ листьевъ наперстянки долженъ быть заготовляемъ ежегодно свѣжимъ и товаръ можетъ считаться пригоднымъ, когда онъ даетъ въ водномъ настоѣ вышеуказанныя реакціи. Какъ наркотическое средство, листья сохраняются съ предосторожностью (списокъ Б.).

Для **распознаванія** листьевъ наперстянки хорошимъ способомъ является микроскопическое изслѣдованіе въ 5%-растворѣ ѣдкаго кали: отдѣльные волоски съ вышеописанною формою клѣтокъ легко могутъ быть найдены въ мелко-порошкованномъ товарѣ; если имѣются болѣе крупныя частицы, то обращаютъ вниманіе на упомянутое выше мелкопетлистую сѣть нервовъ, замѣчаемую въ проходящемъ свѣтѣ. Чтобы отличить порошокъ наперстянки отъ порошковъ листьевъ белладонны или бѣлены, слѣдуетъ имѣть въ виду отсутствіе кристалловъ въ клѣткахъ первой. B. Jürgens (Dissert. Dorpat 1889) также обращаетъ вниманіе на отсутствіе кристалловъ и всякихъ склерепхиматическихъ образованій, затѣмъ на своеобразную форму и расположеніе волосковъ.— При судебно-химическомъ изслѣдованіи можетъ имѣть рѣшающее зна-

ченіе лишь выдѣленіе дигиталина и отношеніе послѣдняго къ сѣрной кислотѣ и бромной водѣ.

Примѣненіе. Digitalis замедляетъ кровообращеніе и, въ виду этого, дѣятельность пульса и понижаетъ температуру тѣла, она ослабляетъ нервы половыхъ органовъ и усиливаетъ выдѣленіе мочи. Въ большихъ дозахъ (уже 0,5 g.) она ядовита. Примѣняется по 0,03 — 0,1 — 0,2 g. (!) при восполительныхъ страданіяхъ сердца, при гипертрофіи и расширеніи сердца, воспаленіяхъ мозговыхъ оболочекъ и грудныхъ органовъ, при лихорадкахъ, кровотеченіяхъ, туберкулезѣ, водянкѣ и пр.

Высшій однократный пріемъ: 3 грана = 0,18 g.
Высшій суточный пріемъ: 9 гранъ = 0,56 g.

Водный настой листьевъ наперстянки очень часто превращается въ студень при сохраненіи. Bernbeck это объясняетъ присутствіемъ въ листьяхъ большаго количества пектиновыхъ веществъ; W. Braeutigam (Pharm. Centralh. 1891, p. 349 и 427) нашелъ причину этого явленія въ существованіи въ воздухѣ особаго микроорганизма, Micrococcus gelatinogenus. Присутствіе послѣдняго не производитъ вреднаго дѣйствія на организмъ и настой этимъ не лишается своего дѣйствія.

267. Folia Farfarae.

Folia Tussilaginis s. Ungulae caballinae. Листья бѣлокопытника. Мать и мачиха. Huflattigblätter. Feuilles de tussilage ou de pas d'âne. Coltsfoot-leaves.

Исторія. Мать и мачиха служила уже древнимъ какъ средство отъ кашля, tussis, отъ сюда Tussilago у Плинія.

Происхожденіе и описаніе. Tussilago Farfara L., сем. Compositae, отдѣлъ Tubuliflorae, растетъ въ умѣренныхъ и холодныхъ странахъ стараго свѣта и сѣверной Америки и представляетъ собою многолѣтнее растеніе съ нисходящимъ, многоголовчатымъ корневищемъ, выпускающимъ подземные побѣги. Раннею весною появляются бѣломохнатыя, снабженныя лишь чешуйчатыми листьями цвѣточныя стрѣлки съ желтымъ соцвѣтіемъ — корзинкою (рис. 178). Листья развиваются только послѣ цвѣтенія и выходятъ изъ короткихъ между-узлій подземнаго корневища. Они велики, отъ 10 — 15 cm. въ поперечникѣ, длинно-черешчаты, овально-округлены, у основанія глубоко-сердцевидны, края слегка лопастны и рѣдко-зубчаты, зубчики красновато-буры и хрящевидны; сверху голы, темно-зеленаго цвѣта, снизу, по крайней мѣрѣ въ молодости, бѣло-пушисты (равно какъ и желобоватые сверху черешки), покрытые густымъ войлокомъ волосковъ. Главные срединный и выходящіе подъ углами вторичные и третичные нервы сильно выдаются съ нижней стороны листа. Листья запаха не имѣютъ; вкусъ горьковато-вяжущій.

Волоски состоятъ изъ ряда продолговатыхъ, немного вздутыхъ клѣтокъ, къ которымъ примыкаетъ болѣе тонкая, у основанія также вздутая, чрезвычайно длинная конечная клѣтка. Клѣтки надкожицы нижней стороны листа отличаются волнообразными стѣнками. На поперечномъ разрѣзѣ виденъ тройной слой палиссадныхъ клѣтокъ, къ которымъ граничитъ чрезвычайно рыхлая паренхима, образующая округло полиэдрическія воздушныя камеры, раздѣленныя между собою однимъ рядомъ клѣтокъ мезофилла (рис. 179). Въ черешкѣ видна подъ надкожицею типически выраженная колленхима, въ которой особенно тангентіальныя стѣнки являются сильно утолщенными.

Собираются весною послѣ цвѣтенія, въ маѣ и іюнѣ мѣсяцахъ, 5—6 ч. свѣжихъ даютъ 1 ч. сухихъ.

Рис. 179. Поперечный разрѣзъ листа Tussilago Farfara L. (Съ конечной клѣтки волоска изображено лишь начало.)

Рис. 178. Цвѣтущее растеніе Tussilago Farfara L. (По Baillon'y.)

Составныя части. Bonduvant нашелъ въ 1887 г. незначительные слѣды эѳирнаго масла, 2,63% извлекаемаго эѳиромъ глюкознаго горькаго вещества, затѣмъ каучукообразное вещество, декстринъ, слизь, галловую кислоту и 6,21% бѣлковаго вещества. Зола составляла 17,10% сухихъ листьевъ и содержала хлористыя, углекислыя, фосфорнокислыя и кремнекислыя соли калія, кальція, магнія, желѣза и алюминія.

Постороннія примѣси. Листья Petasites officinalis Moench, бѣлокопытника (по В. А. Тихомирову фармакопея неправильно называетъ Tussilago Farfara этимъ именемъ), царь-травы, имѣютъ около 60 cm. въ ширину, листья Petasites tomentosus D. C. отличаются почкообразною формою, на нижней поверхности покрыты снѣжно-

бѣлымъ пушкомъ. Строеніе обоихъ сходно съ листьями мать и мачихи, но отличаются только однимъ слоемъ палиссадныхъ клѣтокъ. Листья репейника Lappa officinalis All. и лопуха L. tomentosa Link имѣютъ обыкновенно продолговато-сердцевидную форму, они заострены, мелко-зубчаты, на нижней поверхности снабжены выступающими нервами.

Примѣненіе. Мать и мачиха представляетъ, вслѣдствіе содержанія въ листьяхъ слизи, любимое домашнее средство отъ кашля.

---

268. Folia Hyoscyami.

Листья бѣлены. Bilsenkraut. Feuilles de jusquiame. Henbane-leaves.

Исторія. Какъ врачебное средство, бѣлена употреблялась уже древними греками и римлянами, въ различныхъ формахъ и видахъ, одинаково важную роль она играла какъ народное средство. — Употребленіе ея стало распространяться преимущественно со средины прошлаго столѣтія. Названіе Hyoscyamus составлено изъ ὗς, свинья, κύαμος, бобъ.

Происхожденіе. Hyoscyamus niger L., сем. Solanaceae, отдѣлъ Curvembryae, подсем. Hyosciameae, представляетъ одно—или двухлѣтнее растеніе съ мясистымъ корнемъ и пушистымъ, отъ мягкихъ железистыхъ волосковъ, и клейкимъ стеблемъ, вышиною въ 30—60 cm., простымъ или вѣтвистымъ. Соцвѣтіе состоитъ изъ односторонней, поникшей, монопоціальной кисти; стеблевыя листья постепенно переходятъ въ прицвѣтники цвѣточной части стебля. Зигоморфный цвѣтокъ окруженъ пятизубчатою, почти колокольчатою чашечкою, со стоячими лопастями, оканчивающимися шипами. Послѣ отцвѣтенія чашечка вырастаетъ надъ коробочкою. Послѣдняя представляетъ такъ наз. крыночку (Pixidium), въ которой при созрѣваніи верхняя треть сваливается въ видѣ крышечки (рис. 180). Многочисленныя сѣмена свѣтло-сѣровато-бурыя, съ сѣтчатою поверхностью.—У однолѣтней разновидности H. agrestis Kit. лопасти вѣнчика покрыты менѣе ясно выраженною сѣтью пурпуровыхъ жилокъ, которыми отличается оффициналная 2-лѣтняя разновидность; у разновидности H. pallidus Kit. названная сѣть совершенно отсутствуетъ. Бѣлена встрѣчается во всей Европѣ, за исключеніемъ сѣвера, въ Сибири, на Кавказѣ, въ сѣверной Индіи на мусорѣ, деревенскихъ улицахъ и за заборами. Въ Германіи и Англіи она

Рис. 180. Hyoscyamus niger L. Верхушка цвѣтущаго растенія. (a) Плодъ; (b) съ открытою коробочкою, оба послѣ удаленія чашечки.

культивируется. Наша фармакопея не допускаетъ къ употребленію листья культивированнаго растенія.

Описаніе. Употребляются сушеные листья, собранные съ дикорастущаго, цвѣтущаго растенія. Они должны быть заготовляемы ежегодно свѣжими.

По фармакопеѣ корневые листья 2-лѣтней формы являются черешчатыми, стеблевые сидячими, объемлющими стебель Сами листья мягкіе, железисто-клейкіе, удлиненно-овальные, крупно-зубчатые. Листья (равно и всѣ части растенія) покрыты бѣловатыми, мягкими волосками. Длина листьевъ отъ 8—20 cm., ширина отъ 3—10 cm. При высыханіи они сильно съеживаются и становятся ломкими и сѣро-зеленоватыми; главный нервъ, отъ котораго подъ острыми углами отходятъ вторичные, сильно выдается и является бѣловатымъ. Свѣжіе листья обладаютъ непріятнымъ, наркотическимъ запахомъ, который пропадаетъ при высушиваніи. Вкусъ листьевъ солоновато-горьковатый, нѣсколько острый.

Рис. 181. Надкожица верхней стороны листа Hyoscyamus niger L. (p) Палиссадныя клѣтки; (fv) сосуды; (K) кристаллы. (По V o g l'ю.)

Въ культурѣ растеніе теряетъ волосатость, дѣлается голымъ и листья его становятся также крупнѣе. Обѣ стороны листа покрыты длинными, многоклѣточными волосками, верхняя клѣтка которыхъ часто имѣетъ форму круглой железки, или многоклѣточной железистой головки. Многочисленныя клѣтки губчатаго мезофилла, находящагося непосредственно подъ палиссадною тканью, содержатъ кристаллическіе призмы или столбики и рѣже—квадратъ-октаэдры щавелевокислой извести (рис. 181). (См. также Folia Belladonnae и Folia Stramonii). Устьица встрѣчаются на обѣихъ сторонахъ листа.

Сборъ и сохраненіе. Листья собираются во 2 году съ дикорастущихъ экземпляровъ, быстро высушиваются, освобождаются отъ стеблей и сохраняются въ хорошо закупоренныхъ сосудахъ не дольше одного года, съ предосторожностью (списокъ Б.). При медленномъ высушиваніи листья становятся бурыми и въ такомъ видѣ болѣе не годятся для употребленія. 6—7 ч. свѣжихъ листьевъ даютъ 1 ч. сухихъ.

Порошокъ листьевъ бѣлены приготовляется въ небольшомъ запасѣ и сохраняется въ хорошо закупоренной банкѣ.

Примѣси. Умышленныя подмѣси трудно предполагать, притомъ онѣ были бы и легко узнаваемы. Въ Англіи была разъ замѣчена примѣсь Fol. Stramonii, умышленно-ли или случайно, неизвѣстно.

Растущая въ южной Европѣ Hyoscyamus albus L. имѣетъ всѣ черешчатые, округло-яйцевидные, у основанія сердцевидные, или съуженые въ черешокъ, грубо или плоско-зубчатые листья. По изслѣдованіямъ Торея листья послѣдней, даже въ культивированномъ состояніи, значительно богаче гіосціаминомъ (0,588%) чѣмъ листья черной бѣлены. На культивированіе этой разновидности слѣдовало бы обратить вниманіе.

Составныя части. Растеніе содержитъ мидріатическій алкалоидъ гіосціаминъ $C_{17}H_{23}NO_3$, вѣроятно въ связи съ яблочною кислотою, затѣмъ гіосцинъ, изомерный первому, и мало изслѣдованные гіосципикринъ, гіосцеринъ и гіосцирезинъ. Зола содержитъ до 2% селитры. Количество гіосціамина сильно колеблется и зависитъ отъ времени сбора, мѣстности, продолжительности сохраненія и т. п. условій. Изъ свѣжихъ листьевъ Schoonbrodt получилъ 0,164%, Wadgymar 0,144%, изъ свѣжихъ сѣмянъ 0,52%; Торей изъ свѣжихъ сѣмянъ 0,057—0,16%, Höhn и Reichardt изъ сѣмянъ 0,028%, Торей изъ сухихъ листьевъ не цвѣтущаго растенія 0,188 — 0,208%. По другимъ сообщеніямъ листья содержатъ 0,34 — 0,39 — 0,5%. Упомянутая выше разновидность H. pallidus отличается по Торею особенно богатымъ содержаніемъ алкалоидовъ, онъ нашелъ 0,588%. Драгендорфъ (1874) нашелъ количество алкалоида въ листьяхъ дикорастущей бѣлены въ началѣ цвѣтенія въ 0,392% (сухаго вещества), во время созрѣванія плодовъ въ 0,158%. Gerrard (1883) изслѣдовалъ пахучее вещество бѣлены, и считаетъ оно за эѳиръ масляной кислоты, кромѣ того онъ нашелъ жирное масло и смолу.

E. Dieterich нашелъ въ порошкѣ 6,06 — 6,86% воды, 19,05 — 20,05% золы, углекаліевой соли, по отношенію къ золѣ 25,35%, къ веществу — 4,83%.

Примѣненіе. Бѣлена отличается дѣйствіемъ, напоминающемъ белладонну; оно простирается на циркуляцію крови, уменьшая дѣятельность пульса. Съ другой стороны она дѣйствуетъ какъ успокаивающее и снотворное, не затрудняя, какъ опій, стула. Бѣлена употребляется при судорожныхъ и восполительныхъ сраженіяхъ дыхательныхъ, пищеварительныхъ и мочеполовыхъ органовъ; фармакопея опредѣляетъ

Высшій однократный пріемъ въ 5 гранъ = 0,31 g.
Высшій суточный пріемъ въ 15 гранъ = 0,93 g.

---

269. Folia Jaborandi.

Яборанди. Джаборанди. Jaborandiblätter. Jaborandi. Janguarandy. Javarandy.

Исторія. Подъ общимъ названіемъ Jaborandi и т. д. (см. выше) употребляются въ южной Америкѣ въ народной медицинѣ многочисленныя растенія, принадлежащія къ различнымъ семействамъ: Scrophulariaceae, Piperaceae, Rutaceae (Flückiger, Pharmacognosie; Encycl. d. ges. Pharm. Bd. V, 358). Яборанди изъ семейства Piperaceae извѣстенъ въ Европѣ со средины 17 столѣтія. На оффициальный продуктъ обратилъ вниманіе впервые Dr. Continho въ Пернамбуко. Hardy открылъ алкалоидъ пилокарпинъ, раньше уже Rabuteau нашелъ эѳирное масло.

Происхожденіе. Pilocarpus pennatifolius Lemaire, сем. Rutaceae, отдѣлъ Cusparіaceae, представляется въ видѣ кустарника съ красновато-желтыми вѣтвями, и темно-красно-бурыми цвѣтками, собранными въ густую верхушечную кисть, и кожистыми, заостренно-ланцетовидными прицвѣтниками. Отечество: Бразилія. Описанное растеніе доставляетъ оффицинальный товаръ, Jaborandi de Pernambuco. Можетъ быть, въ составъ его входятъ также растущія въ южной Бразиліи P. pauciflorus St. Hilaire и P. Selloanus Engler.

Описаніе. Фармакопея характеризируетъ оффицинальные листья яборанди слѣдующими словами: листья попеременные, яйцевидно-ланцетные, 2—5 непарно-перистые, коротко-черешчатые, цѣльнокрайные, у своего основанія суженные, на концѣ заостренные или притупленные и выемчатые, гладкіе, кожистые, буро-зеленаго цвѣта, длиною до 14 cm., при поперечникѣ 3—4 cm. Срединный нервъ съ нижней стороны листа выдается значительно; сверху ему соотвѣтствуетъ желобоватое углубленіе. По всей поверхности листа разсѣяны, въ видѣ свѣтлыхъ точекъ, многочисленныя внутреннія железки эѳирнаго масла (рис. 182). Запахъ листьевъ, особенно при растираніи, ароматный, непріятный; вкусъ остро-пряный, при жеваніи жгучій, причиняющій обильное отдѣленіе слюны.—Продажный товаръ состоитъ обыкновенно изъ отдѣльныхъ листочковъ, рѣдко попадаются между ними болѣе или менѣе сохранившіеся цѣльные листья.

Рис. 182. Folia Jaborandi. Листочки одного общаго листа, чтобы показать различіе формы. $^1/_2$.

Надкожица верхней стороны листа покрыта довольно рѣзко выраженною волнистою кутикулою. Къ надкожицѣ примыкаетъ простой слой довольно коротких палиссадныхъ клѣтокъ и къ послѣднему—рыхлый губчатый мезофиллъ. Клѣтки надкожицы нижней стороны листа, содержащей устьица (на верхней поверхности устьицъ нѣтъ), значительно меньше клѣтокъ верхней поверхности, кутикула имѣетъ здѣсь зернистый видъ. Въ мезофиллѣ находятся значительной величины лизигенныя вмѣстилища эѳирнаго масла (выше указанныя свѣтлыя точки) и друзы щавелевоизвестковой соли (рис. 183).

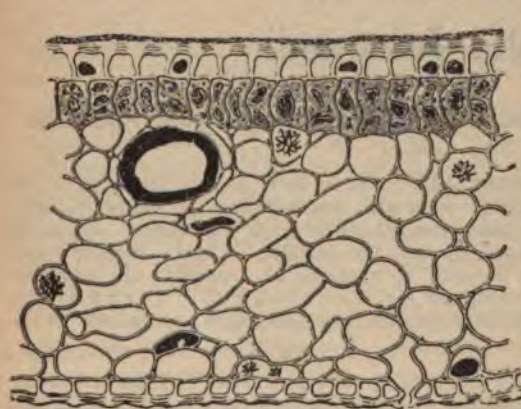


Рис. 183. Поперечный разрѣзъ листа яборанди.

Составныя части. Листья яборанди содержатъ 0,4—0,56% эѳирнаго масла, съ чрезвычайно сильнымъ запахомъ. Уд. вѣсъ 0,875, точка кипѣнія 180—190%. Часть, переходящая выше 260%, содержитъ твердое, парафиноподобное вещество. По Hardy масло состоитъ главнымъ образомъ изъ пилокарпена, принадлежащаго къ терпенамъ; Пель нашелъ въ маслѣ вещество, которое онъ считаетъ за карвенъ. Наиболѣе важную составную часть въ медицинскомъ отношеніи представляетъ алкалоидъ пилокарпинъ, составляющій по Пелю 0,159—1,97%; затѣмъ были найдены въ листьяхъ еще слѣдующіе алкалоиды: яборинъ, вѣроятно изо-

мерный съ пилокарпиномъ, пилокарпидинъ $C_{10}H_{11}N_2O_3$, яборидинъ $C_{10}H_{12}N_2O_3$, вѣроятно идентичный съ яборандиномъ. Яборинъ дѣйствуетъ похоже на атропинъ, между тѣмъ какъ дѣйствія пилокарпидина и пилокарпина, который можно себѣ представить какъ метилированный пилокарпидинъ, являются одинаковыми. Кромѣ въ оффицинальныхъ листьяхъ яборанди, вышеупомянутые алкалоиды были найдены еще въ листьяхъ Piper reticulatum и другихъ видахъ Piper. Какъ кажется, молодые листья содержатъ больше пилокарпина, чѣмъ старые. (См. также Pilocarpinum hydrochloricum).

Сохраненіе. Яборанди сохраняется въ жестянкѣ, а порошокъ—въ хорошо закупоренной банкѣ.

Примѣсь и подмѣсь листьевъ другихъ видовъ яборанди можетъ встрѣчаться, но при подробномъ и внимательномъ разсматриваніи легко обнаруживается. Въ 1881 г. появились ложныя листья яборанди, происходящіе по Tschirch'y также отъ растенія изъ сем. Rutaceae (Pharm. Ztg. 1881. S. 306).

Примѣненіе. Примѣненіе листьевъ яборанди въ водномъ настоѣ какъ потогонное средство почти цѣликомъ вытѣснено пилокарпиномъ. Фармакопея опредѣляетъ:

Высшій однократный пріемъ въ 1 драхму = 3,7 g.
Высшій суточный пріемъ въ 2 драхмы = 7,5 g.

---

270. Folia Juglandis.

Листья Грецкаго или Волошскаго орѣха. Walnussblätter. Feuilles de noyer. Walnut-tree-leaves.

Исторія. Грецкій орѣхъ, Jovis glans, упоминается уже Плиніемъ и Діоскоридомъ. Арабскіе врачи уже пользовались листьями грецкаго орѣха и въ „capitulare“ Карла Великаго приводятся „Nucarii“.

Происхожденіе. Juglans regia L., принадлежащій къ сем. Juglandaceae, представляетъ собою дерево, вышиною до 20 метровъ; мужскіе цвѣтки являются въ видѣ повислыхъ сережекъ, женскіе собраны въ маленькіе пучки, на концахъ вѣтвей. Листья поперемѣнные, непарно-перистые.

Родиною дерева считается Кавказъ и Малая Азія, можетъ быть и Греція, теперь оно распространено по всему умѣренному поясу Европы.

Описаніе. Фармакопея предписываетъ употребленіе сушеныхъ листьевъ грецкой орѣшины, собранныхъ до полнаго ихъ развитія. Она характеризуетъ ихъ слѣдующими словами:

Листья непарно-перисты (3—5-парны); общій черешокъ достигаетъ до 30 cm. длины; отдѣльные гладкіе листочки широко-ланцетовидны, цѣльнокрайные, почти сидячіе, расположены не вполнѣ прямо другъ противъ друга; длина ихъ равняется 7—10, ширина 3 cm. Вторичные нервы соединяются дугами, болѣе или менѣе параллельными между собою, съ третичными нервами. Бальзамическій запахъ свѣжихъ листьевъ почти исчезаетъ при высушиваніи. Вкусъ вяжущій и горьковатый.

Къ этому можно прибавить еще слѣдующія подробности: поверхность листа хотя и гладкая, но въ углахъ нервовъ нижней поверхности находятся пучки едва замѣтныхъ для невооруженнаго глаза волос-

ковъ, отсутствующихъ у старыхъ листьевъ. Нижняя поверхность молодыхъ листьевъ снабжена свѣтло-желтыми железками.

На поперечномъ разрѣзѣ листа не замѣчается ничего особаго, за исключеніемъ упомянутыхъ уже одноклѣточныхъ волосковъ въ углахъ нервовъ и большихъ друзъ щавелевокислой извести въ мезофиллѣ. За то отличается своеобразнымъ строеніемъ черешокъ отдѣльныхъ листочковъ. Въ черешкѣ видна центральная ксилемная часть, имѣющая форму полудиска или криваго полудиска. Центръ этого полудиска занятъ ясно выраженною сердцевиною, состоящею изъ округленныхъ паренхимныхъ клѣтокъ. Названный полудискъ окруженъ такими же клѣтками, образующими широкую кору. Изъ черешковъ легко получаются разрѣзы, на которыхъ послѣ предварительнаго отбѣливанія, ясно видны выше описанныя отношенія.

Какъ **составныя части** листьевъ грецкаго орѣха до сихъ поръ найдены алкалоидъ югландинъ (Tanret 1876), юглонъ какъ гидроюглонъ, инозитъ и немного эоирнаго масла. Югландинъ растворяется въ водѣ, спиртѣ, эоирѣ и хлороформѣ и легко получается въ кристаллахъ. Инозитъ, такъ наз. мышечный сахаръ, растворяется въ водѣ, не растворяется въ эоирѣ и спиртѣ и кристаллизуется въ табличкахъ. Инозитъ, фазеоманнитъ или нуцитъ не есть сахаръ, какъ думали раньше, а представляетъ собою гексагидроксилбензолъ $C_6H_6(OH)_6$. Онъ не возстановляетъ раствора Фелинга.

Юглонъ легко разлагается на воздухѣ, принимая черный цвѣтъ; онъ служитъ, по всей вѣроятности, причиною побурѣнія листьевъ, не высушенныхъ съ надлежащею тщательностью.

Эоирное масло находится въ особыхъ железистыхъ волоскахъ (по В. А. Тихомирову, Руков. къ изуч. Фармакогнозіи, Т. I. стр. 394), исчезающихъ съ возрастомъ. По этому бальзамическій запахъ свѣжихъ листьевъ почти исчезаетъ при высушиваніи. Перегонкою 800 kg. свѣжихъ листьевъ Schimmel и C°. (Jahresber. 1890, октябрь, стр. 49) получилъ 235 g. эоирнаго масла, съ пріятнымъ запахомъ чая, почти твердое при обыкновенной температурѣ.

Сохраненіе. Собираемые въ іюнѣ мѣсяцѣ листья скоро высушиваются на солнцѣ и сохраняются въ жестяныхъ ящикахъ. 3 ч. даютъ 1 ч. сухихъ. Побурѣвшія листья не должны быть употребляемы.

Подмѣси. Листья культивированнаго тамъ и сямъ сѣверо-американскаго растенія Juglans cinerea легко отличаются отъ офиц. товара округло-зубчатыми краями.

Примѣненіе. Излюбленное народное средство противъ золотухи и англійской болѣзни въ послѣднее время стало обратить на себя вниманіе научной медицины.

При карбункулахъ употребляются отвары для примочекъ и растворы экстракта для впрыскиваній. — Нѣкоторыми врачами они рекомендуются при туберкулезныхъ заболѣваніяхъ.

Затѣмъ листья употребляются для уничтоженія паразитовъ и какъ матеріалъ для приготовленія красокъ (краска для волосъ).

---

271. Folia Malvae.

Herba Malvae rotundifoliae s. minoris. Листья круглолистной просвирки или мальвы. Malvenblätter. Käsepappel. Rosspappel. Feuilles de mauve. Mallow-leaves.

Исторія. Плиній рекомендуетъ листья мальвы какъ овощь. Въ Германіи они упоминаются св. Гильдегардою въ 12 столѣтіи. (См. Flores Malvae).

Происхожденіе. Malva rotundifolia L. (Malva vulgaris Fries, M. neglecta Wallr., M. littoralis Dethardinge, Althaea vulgaris Alth

гаетъ около 0,5 m. вышины и отличается свѣтлорозовыми или почти бѣлыми листочками наружной чашечки, глубоко-зубчатыми, 3–4 раза длиннѣе внутренней чашечки.

Malva silvestris L. (Althaea silvestris Atfield) достигаетъ 1 метръ вышины и имѣетъ фіолетоваго цвѣта съ пурпуровыми жилками лепестки, длиннѣе чашечки въ 3 — 4 раза.

Приведенные здѣсь оба вида встрѣчаются въ дикомъ состояніи почти по всей Европѣ и средней Азіи, въ послѣднее время они акклиматизировались также въ сѣверной Америкѣ.

Описаніе по фармакопеѣ: Листья у Malva rotundifolia округло-сердцевидны, неявственно 5 — 7-лопастны, съ волнисто-зубчатыми краями; длина черешковъ доходитъ до 2 dm., поперечникъ листа бываетъ отъ 4 — 8 cm., поверхность листа покрыта рѣдкими жесткими волосками (рис. 184 v).

v s

Рис. 184. (v) Листъ Malvae vulgaris Fries; (s) листъ Malvae silvestris L. (уменьшены).

Листья у Malva silvestris похожи на предыдущій видъ, но крупнѣе, округло-почковидны, лопасти доходятъ почти до середины листа и на концахъ заострены (рис. 184 s).

Запаха нѣтъ; вкусъ слизистый.

Продажный товаръ. Употребляются сушеные листья означенныхъ видовъ мальвы, собранные во время цвѣтенія. — Malva vulgaris возделывается для вывоза въ большихъ размѣрахъ въ Венгріи (Сассинъ) и Белгіи. Белгійскій товаръ отличается значительною величиною листьевъ. — Небольшими количествами листья мальвы собираются также въ различныхъ мѣстностяхъ съ дикорастущихъ растеній, но для оптовой торговли послѣдніе не имѣютъ значенія.

Химія. Кромѣ слизи и немного дубильнаго вещества листья мальвы не содержатъ никакихъ дѣйствующихъ началъ.

Подмѣси. Листья другихъ видовъ мальвы легко узнаются отсутствіемъ характернаго лопастнаго дѣленія оффицинальнаго товара. Malva mauritiana, встрѣчающаяся иногда въ одичаломъ видѣ въ садахъ, не отличается формою листьевъ, но примѣсь листьевъ послѣдней не можетъ принести вреда. Листья другихъ растеній отличаются отсутствіемъ жесткихъ волосковъ, легко собираемыхъ соскабливаніемъ.

Примѣненіе. Листья мальвы употребляются для мягчительныхъ отваровъ и полосканій, ради содержанія въ нихъ слизи: Species emollientes фармакопеи.

Листья собираются въ іюнѣ и іюлѣ, 6 ч. свѣжихъ даютъ 1 ч. сухихъ.

272. Folia Melissae.

Листья мелиссы. Melissenblätter. Citronen-Melissenblätter. Feuilles de mélisse citronelle. Balm.

Исторія. Мелисса находила примѣненіе уже въ медицинѣ древнихъ (Плиній XXI). Въ болѣе позднее время оказывается не легко ее идентифицировать, такъ какъ ботаники тѣхъ временъ ее смѣшивали съ другими губоцвѣтными (Leonurus, Melittis, Nepeta, даже Lamium). Въ 1521 г. говорится объ Aqua Melissae, въ 1522 г.—о Herba Melissae. Названіе обозначаетъ греческое μελισσα, пчела.

Происхожденіе. Melissa officinalis L., сем. Labiatae, отдѣлъ Saturcineae, травянистое растеніе съ вертикальнымъ вѣтвистымъ стеблемъ, имѣющее видъ, какъ обыкновенно у сем. Labiatae. Цвѣтки собраны пазушными и верхушечными ложными клубочками; они бѣлые, до расцвѣтанія желтоватые. Растетъ повсемѣстно въ странахъ, прилегающихъ къ Средиземному морю и на Кавказѣ, разводится, преимущественно въ Германіи, въ огородахъ для пчелъ и цѣлей лѣкарственныхъ.

Рис. 185. Листъ мелиссы.

Описаніе по фармакопеѣ. Листья супротивные, длинно-черешчатые, удлиненно-яйцевидные, у основанія сердцевидные, рѣдко-и округлозубчатые, длиною до 6 cm., шириною до 3 cm. Верхняя, темно-зеленая сторона покрыта рѣдкими и жесткими волосками; на нижней, болѣе свѣтлой — волоски попадаются лишь по протяженію нервовъ (рис. 185).

Запахъ пріятный, лимонный; вкусъ горьковато-пряный, нѣсколько вяжущій.

Къ характеристикѣ фармакопеи можно прибавить слѣдующее. Относительно волосковъ: 1) на обѣихъ сторонахъ листа коническіе, короткіе, 1—2 клѣточные волоски съ бородавчатою поверхностью, характерные для мелиссы. 2) На нижней сторонѣ 4—6 клѣточные волоски, нижнія клѣтки которыхъ покрыты мелкими бородавочками. 3) Железки — вмѣстилища эѳирнаго масла, также на нижней сторонѣ, съ 4—8 клѣточною головкою, на короткой ножкѣ и 2 клѣточныя железки—волоски на обѣихъ сторонахъ листа. — Устьица находятся только на нижней сторонѣ.

Листья собираются съ цвѣтущаго растенія, разводимаго у насъ обыкновенно въ огородахъ, высушиваются и сохраняются въ хорошо закупоренныхъ сосудахъ. Ихъ слѣдовало бы ежегодно замѣнить свѣжими, такъ какъ ароматъ со временемъ исчезаетъ. 4 части свѣжихъ даютъ 1 ч. сухихъ.

Составныя части. 0,1—0,25% эѳирнаго масла, дубильное вещество, горькое экстрактивное вещество, смола, слизь.

Подмѣси. Листья мелиссы не должны быть смѣшаны съ листьями Melissae hirsutae, съ обѣихъ сторонъ пушистыми, или листьями Nepetae Catariae L., var. citriodora, имѣющими почти 3-сторонно—сердцевидную форму и пушистую сѣрую нижнюю поверхность. Листья обоихъ видовъ обладаютъ такимъ же запахомъ, какъ и мелисса. Листья у Dracocephalum moldavica L. имѣютъ продолговато-ланцетовидную форму съ широкимъ основаніемъ, глубоко-и округло-

зубчатые. У растущей въ южной Европѣ Melissa officinalis L. var. hirsuta Benth., листья болѣе крупные, сердцевидные, покрытые пушкомъ и запахъ слабѣе чѣмъ у оффицинальнаго товара.

Примѣненіе. Для приготовленія Spir. Melissae и въ водномъ настоѣ какъ народное средство.

*273. Folia Menthae crispae.

Листья кудрявой мяты. Krauseminzblätter. Feuilles du Menthe crépue. Curled Mint.

Происхожденіе. Mentha crispa L. и Mentha crispata Schrader, сем. Labiatae, культурные разновидности съ курчавыми листьями, происходящія, по мнѣнію нѣкоторыхъ ботаниковъ, первая отъ дико-растущей въ средней Европѣ Mentha aquatica L., а вторая — отъ Mentha viridis L.

По описанію фармакопеи листья оффицинальной кудрявой мяты являются сидячими, широко-яйцевидными, у основанія сердцевидными, быстро заостряющимися къ верхушкѣ, курчавыми; края ихъ волнообразно- и неправильно-зубчатые. Ширина листьевъ до 3 cm.; они голы или коегдѣ покрыты длинными волосками. По обѣимъ сторонамъ листа находятся маслянистыя железки. Запахъ и вкусъ пріятно-ароматическій.

Микроскопическая картина у Mentha crispa не отличается отъ таковой у M. piperita.

Составныя части. До 2% эѳирнаго масла, состоящаго изъ терпеновъ и около 30% карвола, $C_{10}H_{14}O$, отличающагося отъ карвола тминнаго масла тѣмъ, что вращаетъ плоскость поляризаціи влѣво, придавая и маслу это свойство.

Сборъ, сохраненіе и примѣненіе. Листья собираются съ цвѣтущихъ растеній, высушиваются въ тѣни и сохраняются, въ изрѣзанномъ видѣ, въ жестяныхъ ящикахъ. Они употребляются также, какъ и листья перечной мяты, въ водномъ настоѣ, сборахъ, какъ народное средство.

274. Folia Menthae piperitae.

Листья англійской или перечной или холодной мяты. Pfefferminzblätter. Menthe poivrée. Menthe anglaise. Peppermint.

Исторія. Впервые упоминаетъ о перечной мятѣ Ray въ 1696 г., по полученіи растенія изъ Герфардшейра; въ теченіе 18 столѣтія оно распространилось въ Германіи.— Китайцы уже давно были съ нею знакомы.

Происхожденіе. Mentha piperita L., сем. Labiatae. Ботаники склонены къ отрицанію существованія опредѣленнаго ботаническаго вида Mentha piperita. Они полагаютъ, что при опредѣленныхъ условіяхъ, точно неизвѣстныхъ, различные виды Mentha обнару-

живаютъ характерный запахъ мяты въ особо высокой степени, при чемъ эѳирное масло у нихъ отличается богатымъ содержаніемъ ментола. Такими центрами, служащими происхожденію высокихъ сортовъ мяты, надо считать, прежде всего, Англію (Surrey, Mitcham, Linkolnshire, Cambridgeshire), отъ куда культура травы распространилась по Германіи, Франціи, Россіи (Воронежская и Ярославская губерніи), Америкѣ (въ послѣдніе 50 лѣтъ) и т. д., затѣмъ Китай, Японію и Яву. Культивированныя въ упомянутыхъ первыми странахъ виды мяты представляютъ, быть можетъ, разновидности Mentha aquatica L. (M. hirsuta L.) или Mentha silvestris L. (M. viridis L.). Япон-

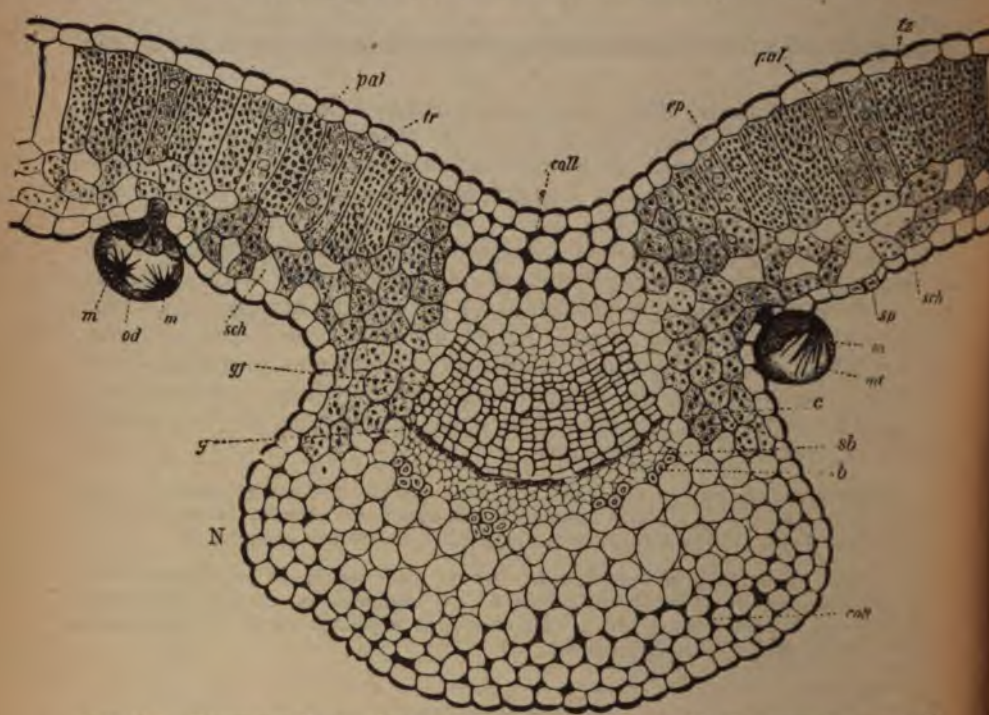


Рис. 186. Поперечный разрѣзъ листа перечной мяты. (N) Срединный нервъ; (gf) сосудистый пучекъ; (c) камбій; (sb) ситовидная часть; (g) сосудистая часть; (b) лубяныя клѣтки; (coll) колленхима; (ep) надкожица; (pal) палиссадная ткань; (sch) губчатая паренхима; (sp) устьица; (od) железки эѳирнаго масла съ группами кристалловъ (m). (По Tschirch'y.)

ская мята представляетъ по Holmer'y Mentha arvensis var. glabrata и var. piperascens (по Moeller'y M. aquatica L.), равно какъ и китайская. Къ послѣдней стоитъ очень близко сѣверо-американская Mentha canadensis, употребляемая индѣйцами на мѣсто настоящей мяты.

Описаніе. Употребляются одни сушеныя листья, собранные съ цвѣтущихъ растеній, разводимыхъ въ огородахъ.

Фармакопея даетъ слѣдующую характеристику: листья супротивные, черешчатые, яйцевидно-заостренные у верхушки, или ланцетовидные, по краямъ пилообразно зубчатые, голые и покрытые по протяженію

нервовъ прижатыми волосками; сверху темно-зеленые; снизу болѣе свѣтлые. Поверхность листа покрыта сверху и снизу мелкими, не видными простому глазу желто-бурыми железками эѳирнаго масла. Длина самихъ листьевъ равняется 5—8 cm., шириною до 3 cm., при длинѣ черешка отъ 8—10 mm. Запахъ пріятный, ароматный; вкусъ жгучій, пряный, вызывающій на языкѣ и во рту продолжительное ощущеніе холода.

Строеніе листьевъ мяты представляетъ мало характернаго. Не всегда присутствующіе волоски состоятъ изъ 4—8 клѣтокъ, съ толстыми стѣнками, затѣмъ имѣются небольшія железистыя трихомы съ 1—2 клѣточною головкою и — въ большомъ количествѣ — довольно объемистыя железистыя трихомы — вмѣстилища эѳирнаго масла, съ 8 клѣточною, въ большинствѣ случаевъ, головкою. Въ содержимомъ этихъ послѣднихъ иногда находятся кристаллы, по изслѣдованіямъ Schwenk'a не состоящіе изъ чистаго ментола, какъ раньше полагали, основываясь на сообщеніи Tschirch'a. Эти кристаллы являются въ извѣстной степени характерными для перечной мяты, хотя Schwenk ихъ нашелъ также и въ Mentha aquatica L. (Рис. 186 и 187).

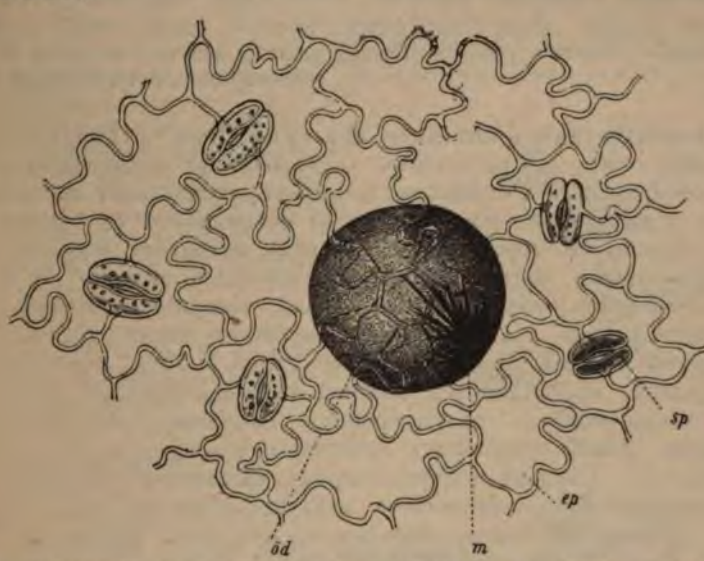


Рис. 187. Надкожица листа перечной мяты. (ep) Клѣтки надкожицы; (sp) устьица; (m) железка эѳирнаго масла съ группою кристалловъ. (По Tschirch'y.)

Самымъ лучшимъ товаромъ считаются листья, собранные съ цвѣтущаго растенія, но при разведеніи мяты въ огородахъ листья собираются по нѣсколько разъ въ продолженіе лѣта. Они высушиваются въ тѣнистомъ мѣстѣ и сохраняются въ хорошо закупоренныхъ сосудахъ. Слишкомъ медленная сушка оказываетъ вредное дѣйствіе на доброкачественность эѳирнаго масла. 5 ч. свѣжихъ листьевъ даютъ 1 ч. сухихъ.

Листья перечной мяты должны имѣть сильный ароматный и пріятный запахъ, пряный и какъ бы холодящій вкусъ.

Подмѣси. Такъ какъ листья перечной мяты собираются съ культивированныхъ растеній, то присутствіе въ нихъ листьевъ другихъ видовъ имѣетъ мало вѣроятнаго. Послѣдніе различаются слѣдующими особенностями:

Mentha silvestris L. дикорастущая мята; листья почти безъ черешковъ, снизу бѣло-пушистые и съ слабымъ запахомъ.

Mentha aquatica L; листья яйцеобразные или эллиптическіе и пушистые.

Mentha viridis L.; листья сидячіе или съ едва замѣтными черешками, узкіе, ланцетовидные, свѣтло-зеленые, голые и со слабымъ своеобразнымъ запахомъ.

Изъ **составныхъ частей** имѣетъ значеніе въ фармаціи эѳирное масло, составляющее въ свѣжихъ листьяхъ 0,3%, въ сухихъ 1,0—1,25% (Schimmel и Ко), въ англійскихъ листьяхъ 2,0—2,5% (Hager).

Примѣненіе. Какъ stimulans, carminativum и stomachicum въ водномъ настоѣ или въ порошкѣ. Затѣмъ листья служатъ для приготовленія Sirup. Menthae и для добыванія эѳирнаго масла.

---

275. Folia Menyanthae.

Folia Menyanthis. Herba Trifolii fibrini s. aquatici. Листья вахты или водянаго трилистника. Bitterklee. Biberklee. Trèfle d'eau. Bog-bean. Buckbean.

Исторія. Названіе Trifolium fibrinum растеніе получило въ концѣ 16 столѣтія извѣстнымъ Tabernaemontanus, въ медицинѣ оно употребляется не болѣе 200 лѣтъ.

Происхожденіе и описаніе. Menyanthes trifoliata L., сем. Gentianaceae, съ растущимъ горизонтально подъ водою корневищемъ, обвернутымъ мѣстами остатками перепончатыхъ листовыхъ черешковъ и выпускающимъ изъ нижней поверхности отдѣльные придаточные корни. На верхушкахъ побѣговъ находятся обыкновенно по 3 попеременныхъ листа, на общемъ черешкѣ, длиною до 1 dm. и шириною до 5 mm., объемлющемъ стебель, черешковыя влагалища снабжены выдающимся краемъ. Общій черешокъ листа цилиндрическій, прямостоячій и голый, раздѣляется вверху на 3 очень короткихъ частные черешка, переходящихъ каждый въ отдѣльную же, яйцевидную, голую, темно-зеленую, цѣльнокрайную пластинку, съ притупленною верхушкою. Длина отдѣльныхъ листочковъ бываетъ отъ 5—7 cm., при ширинѣ до 3,5. Срединный нервъ широкъ, вдавленный въ сухомъ листѣ. Прямостоячій побѣгъ поднимается надъ листьями въ видѣ голой цвѣточной стрѣлки, оканчивающейся кистью цвѣтковъ. Бѣлый или блѣднорозовый, почти колокольчатый и мясистый вѣнчикъ раздѣляется на 5 ланцетовидныхъ, внутри мохнатыхъ лопастей. Въ цвѣткахъ ясно выражено явленіе гетеростиліи. Плодъ представляетъ круглую коробочку съ немногими сѣменами. Растетъ по болотамъ и берегамъ рѣкъ и прудовъ, въ Европѣ, средней Азіи и сѣверной Америкѣ. Цвѣтетъ въ апрѣлѣ, маѣ и на сѣверѣ въ іюнѣ.

Запаха нѣтъ; вкусъ сильно горькій.

Употребляются одни сушеные листья, собранные весною до или во время цвѣтенія. 4—5 ч. свѣжихъ листьевъ даютъ 1 ч. сухихъ.

На листѣ видны на обѣихъ сторонахъ устьица, съ верхней стороны слой слабо-развитыхъ палиссадныхъ клѣтокъ и вокругъ срединнаго нерва кольцо изъ воздушныхъ ходовъ.

Составную часть представляетъ меніатинъ, $C_{30}H_{46}O_{14}$, принадлежащій къ глюкозидамъ и обусловливающій горькій вкусъ листьевъ трилистника. Онъ получается въ видѣ аморфной, желтоватой, терпентино-подобной массы, постепенно застывающей при высушиваніи надъ сѣрною кислотою. Вкусъ сильно-горкій, реакція нейтральная. Трудно растворимъ въ холодной водѣ, легко въ горячей и въ

спиртѣ, нерастворимъ въ эѳирѣ. Крѣпкая сѣрная кислота его окрашиваетъ въ желтобурый цвѣтъ, переходящій въ фіолетовый. При нагрѣваніи съ разведенными кислотами, онъ распадается на глюкозу и меніантолъ:

$$C_{30}H_{46}O_{14} = C_6H_{12}O_6 + \underset{\text{меніантолъ.}}{3\,C_8H_8O} + 5\,H_2O$$

Меніантолъ представляется въ видѣ безцвѣтной, тяжелой, летучей, алдегидоподобной жидкости, съ запахомъ, напоминающимъ горькоминдальное масло. На воздухѣ и при сплавленіи съ гидратомъ калія онъ превращается въ кристаллическую, подвергающуюся возгонкѣ, кислоту.

Примѣненіе. Какъ составная часть горькихъ чаевъ и тинктуръ и экстракта.

---

276. Folia Nicotianae.

Folia s. Herba Tabaci. Табакъ. Tabakblätter. Tabac. Tobacco-leaves.

Исторія. Испанцы познакомились съ табакомъ впервые въ 1492 г. на островѣ Куба; слово Tabaco они нашли въ употребленіи между 1514 и 1525 г. для опредѣленія трубки, изъ которой курили листья. Въ 1518 г. монахъ Romano Pane послалъ сѣмена табака Карлу V; въ 1560 г. ихъ привезъ въ Парижъ, но не первымъ, Jean Nicos, Sieur de Villemain, въ честь котораго Linné назвалъ растеніе. Скоро послѣ его открытія познакомились также съ врачебнымъ дѣйствіемъ растенія: Monardes напр., опубликовалъ въ 1571 г. первое подробное сообщеніе.

Происхожденіе. Nicotiana Tabacum L., сем. Solanaceae, отдѣлъ Cestrineae, виргинскій табакъ (см. рис. 188), происходитъ изъ тропической Америки (André нашелъ его дикорастущимъ въ Эквадорѣ у вулкана Curazon около мѣстности Saint Nicolas) и культивируется во всѣхъ странахъ умѣреннаго и тропическаго поясовъ.—Для употребленія въ аптекѣ допускуются только сушеныя, необработанные и невымоченные листья такъ наз. виргинскаго табака, такъ какъ готовый, курительный табакъ при выдѣлкѣ подвергается значительнымъ измѣненіямъ.

Рис. 188. Nicotiana Tabacum L. $^1/_{15}$ ест. вел.

Описаніе по Шарпантье. Листья виргинскаго табака имѣютъ ланцетовидную или яйцевидную форму, у верхушки длинно-заостренную; основаніе пластинки нижнихъ листьевъ низбѣгающее, стебле-объемлющее; нижніе корневые листья коротко-черешчатые. Длина самихъ листьевъ до 50 cm., при 10—15 cm. ширины. Толстый срединный нервъ выдается какъ съ нижней, такъ и съ верхней стороны листа; отъ него отходятъ вторичные нервы, анастомозирующіе между собою. Цвѣтъ листьевъ бурый; запахъ наркотическій, непріятный, вкусъ острый, горькій и противный. При перегонкѣ листьевъ съ водою и съ ѣдкимъ кали получается щелочная жидкость, имѣющая запахъ никотина.

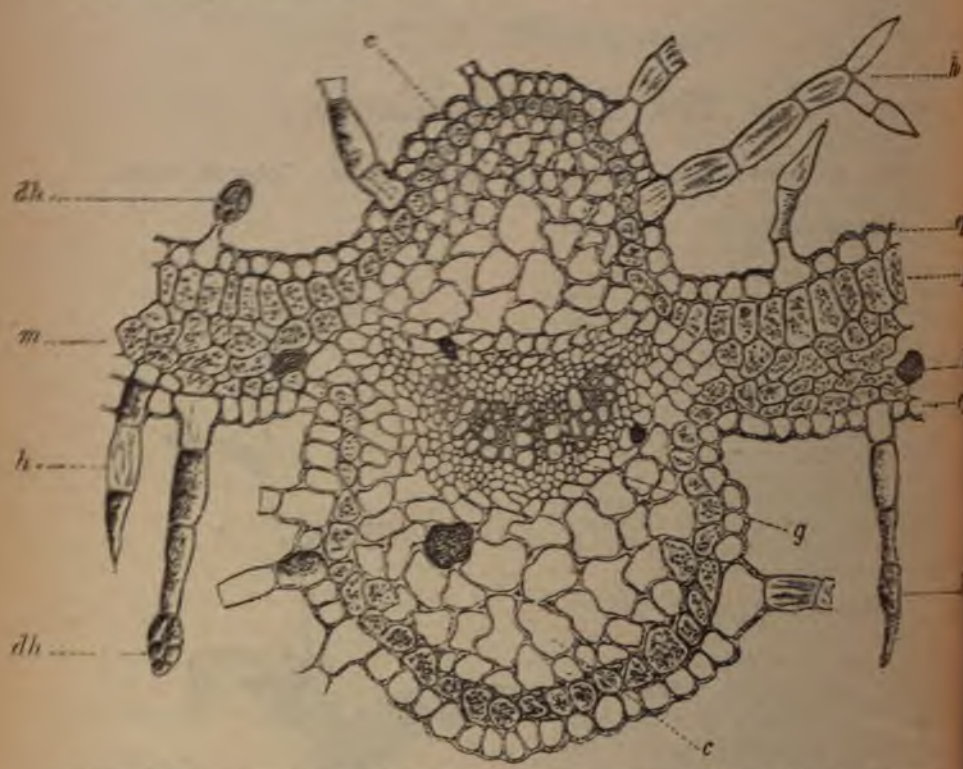


Рис. 189. Поперечный разрѣзъ вторичнаго нерва листа табака, увел. въ 100 раз. (epo) Надкожица верхней стороны; (p) палиссадный слой; (m) губчатая паренхима; (epi) надкожица нижней стороны; (K) клѣтки съ мелко-кристаллическимъ песчано-щавелевокислой известью; (dh) железистые волоски; (h) простые и расчлененные волоски; (g) сосудистые пучки съ лучисто-расположенными трахеями, окруженные колленхимными клѣтками (c). (По Moeller'у.)

Къ этому можно прибавить, что листья покрыты железистыми волосками. Клѣтки надкожицы верхней стороны листа представляются многоугольными, съ нѣсколько волнообразными очертаніями, между тѣмъ какъ на нижней сторонѣ онѣ являются почти неправильно-звѣздчатыми; на обѣихъ сторонахъ находятся многоклѣточные, остроконечные волоски и другіе, оканчивающіеся железистою головкою. Палиссадный слой бываетъ простымъ или двойнымъ, губчатая паренхима составлена изъ лучисто-развѣтвленныхъ клѣтокъ. Многочисленныя одиночно расси-

ныя въ мезофиллѣ клѣтки содержатъ кристаллическій порошокъ щавелевоизвестковой соли (см. Fol. Belladonnae). Сосудистые пучки отличаются сильно развитою ксилемою, лубяныя волокна встрѣчаются только въ болѣе крупныхъ нервахъ (рис. 189).

Составныя части. Листья табака содержатъ 17—30%, по Kissling'y среднимъ числомъ изъ 63 анализовъ—17,2% золы, состоящей изъ 5,0 K_2O, 0,6 Na_2O, 6,2 CaO, 1,3 MgO, 0,3 Fe_2O_3, 0,8 P_2O_5, 1,0 SO_3, 1,0 SiO_2, 1,2 Cl. Затѣмъ они содержатъ хлорофиллъ, крахмалъ, камедь (0,2—1,0%), бѣлковыя вещества (1,3%), щавелевокальціевую соль, яблочную и лимонную кислоты (10—14%), уксусную кислоту, ароматическія вещества и никотинъ.

Послѣдній, $C_{10}H_{14}O_2$, изолированный въ 1828 г. Posselt'омъ и Reimann'омъ, принадлежащій къ алкалоидамъ, очень ядовитый, представляетъ собою въ чистомъ видѣ тяжелое, безцвѣтное масло, щелочной реакціи, характернаго запаха и вкуса. Уд. вѣсъ 1,033 при 4°. Растворяется въ водѣ, смѣшивается со спиртомъ, эѳиромъ и эѳирными маслами, растворяется въ 40 ч. скипидара. Въ табакѣ онъ содержится въ чрезвычайно различномъ количествѣ, его нашли отъ 0,6—9,0%; такъ напр. Kissling нашелъ въ огейскомъ табакѣ 0,68%, мариландскомъ—1,26%, эльзасскомъ—1,5%, бразильскомъ—2,0%, гаванскомъ—2,5%, суматранскомъ—4,12%, виргинскомъ—4,5%. При обработкѣ листьевъ табака для вкусовыхъ цѣлей, куренія и пр. (вымачиваніи и броженіи) въ большинствѣ случаевъ количество никотина значительно уменьшается.

Посторонними примѣсями и подмѣсями къ листьямъ оффициальнаго виргинскаго табака (Nicotiana Tabacum L.) могутъ являться слѣдующія, также воздѣлываемыя во многихъ мѣстностяхъ:

1) Nicotiana macrophylla Lehmann, N. Tabacum var. macrophylla Dunal)—мариландскій табакъ, воздѣлываемый преимущественно въ Вестъ-Индіи, Турціи и Азіи, даетъ такъ наз. турецкій, гаванскій, персидскій, левантскій табакъ и отличается отъ виргинскаго бо́льшимъ объемомъ листьевъ и другому расположенію вторичныхъ нервовъ, выходящихъ изъ главнаго нерва почти подъ прямымъ угломъ.

2) Nicotiana rustica L., доставляющій обыкновенный турецкій, венгерскій, мексиканскій табаки, имѣетъ небольшіе, яйцевидные, длинно-черешчатые, притупленные, снизу блестящіе, въ свѣжемъ состояніи сѣровато-зеленые листья.

3) Затѣмъ фармакопея запрещаетъ употребленіе вымоченныхъ листьевъ, т. е. уже подвергнувшихся обработкѣ для куренія и жеванія. Послѣдніе отличаются другимъ химическимъ составомъ, а главнымъ образомъ, меньшимъ количествомъ никотина, превращеннаго при процессѣ броженія частью въ азотную кислоту, частью удаленнаго механически.

Сохраненіе. Хотя табакъ имѣется вездѣ въ продажѣ и доступенъ всякому, но аптекарь не долженъ забывать, что онъ содержитъ ядовитый никотинъ и что изъ аптеки табакъ покупается не для куренія, а для лѣкарственныхъ цѣлей. Въ виду этого, во избѣжаніе недосмотровъ, фармакопея предписываетъ его сохраненіе съ предосторожностью (списокъ Б.).

Примѣненіе. Табакъ употребляется теперь почти исключительно въ ветеринарной медицинѣ, для клистировъ и т. д. Для людей фармакопея опредѣляетъ:

Высшій однократный пріемъ въ 3 грана = 0,18 g.
Высшій суточный пріемъ въ 9 гранъ = 0,56 g.

*277. Folia Rosmarini.

Листья розмарина. Rosmarinblätter. Feuilles de Rosmarin. Rosemary.

Исторія. Древніе знали уже розмаринъ, но онъ никогда не пользовался особымъ значеніемъ какъ лѣкарственное вещество.

Происхожденіе. Rosmarinus officinalis L., сем. Labiatae, растетъ на берегахъ Средиземнаго моря, отъ Испаніи до Далмаціи, по скалистымъ, безплоднымъ мѣстамъ, въ болѣе сѣверныхъ краяхъ разводится въ горшкахъ, какъ комнатное растеніе. Онъ представляетъ собою вѣчно-зеленый вѣтвистый кустарникъ, отъ 60 cm. до 2 метровъ вышиною. Четырехгранныя вѣтви у верхушки покрыты сѣроватыми волосками. Цвѣтки (по 4—8) верхушечные, образуютъ ложные клубочки. Околоцвѣтникъ имѣетъ типичную для губоцвѣтныхъ форму, чашечка на половину короче голубоватаго, или почти бѣлаго вѣнчика. Изъ четырехъ тычинокъ двѣ верхнія недоразвиты и являются въ видѣ зачаточныхъ стаминодій. Завязь 4-раздѣльная, на подпестичномъ дискѣ, изъ средины котораго выходитъ цилиндрическій столбикъ, оканчивающійся двураздѣльнымъ рыльцемъ. Послѣднее нѣсколько длиннѣе тычинокъ.

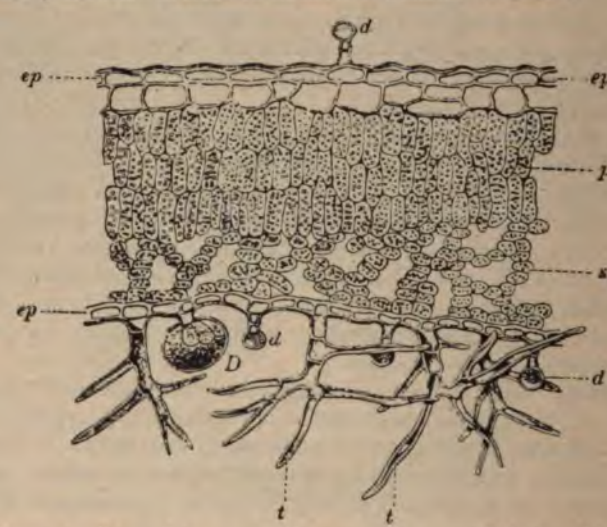


Рис. 190. Поперечный разрѣзъ листа Rosmarinus officinalis L. (ep) Надкожица; (p) слой палиссадныхъ клѣтокъ; (s) губчатая паренхима; (t) развѣтвленные волоски нижней стороны; (d) маленькія железки; (D) большая железка. Увел. 1:280. (По Vogl'ю.)

Описаніе. Употребляются одни сушеные листья кустарника. По словамъ фармакопеи листья сидячіе, супротивные, кожистые, линейные, цѣльнокрайные; края ихъ сильно завернуты наружу, съ притупленною верхушкою; длина листьевъ около 3 cm., ширина до 4 mm. Верхняя сторона сѣрозеленая, голая, съ продольною, соотвѣтствующею срединному нерву бороздкою; нижняя серебристо-бѣлая, вслѣдствіе обилія густыхъ, перепутанныхъ между собою волосковъ. Запахъ листьевъ сильно ароматный, какъ бы камфорный; вкусъ горьковато-пряный.

Подъ микроскопомъ наблюдаемъ: надкожица верхней стороны состоитъ изъ многоугольныхъ, нижней стороны — изъ округлыхъ клѣтокъ. Устьица встрѣчаются только на нижней сторонѣ, покрытой также густымъ войлокомъ раз-

вѣтвленныхъ, содержащихъ воздухъ, у концовъ заостренныхъ волосковъ. Между волосками находятся, также на нижней сторонѣ, довольно рѣдкія, сидячія или почти сидячія, 8 клѣточныя железки, содержащія эѳирное масло; клѣтки эти являются въ видѣ сферическаго пузыря, около 50 μ. въ діаметрѣ. Затѣмъ здѣсь находятся еще очень маленькія головчатыя железки, сидящія на одноклѣточной, короткой ножкѣ; послѣднія встрѣчаются иногда также на надкожицѣ верхней стороны листа. Подъ надкожицею верхней стороны лежитъ простой, мѣстами даже двойной слой безцвѣтныхъ клѣтокъ, за которымъ слѣдуетъ въ мѣстахъ, находящихся между нервами, тройной слой палиссадныхъ клѣтокъ; остальной мезофиллъ, до самой надкожицы нижней стороны, представляетъ рыхлую губчатую паренхиму. (Рис. 190 по Vogl'ю).

Составныя части. Листья розмарина даютъ около 1% эѳирнаго масла, Oleum Rosmarini (см. № 489), затѣмъ, какъ несущественныя составныя начала, горькое и дубильное вещество.

Подмѣси и примѣси. Товаръ собирается съ дикорастущихъ растеній и поступаетъ въ продажу преимущественно черезъ Тріэстъ. Примѣсями считаютъ листья, полученные отъ

Ledum palustre L. (Ericaceae); послѣдніе на столько похожи на листья настоящаго розмарина, что прямо называются Fol. Rosmarini silvestris. Но они покрыты на нижней сторонѣ коричнево-бурымъ войлокомъ, состоящимъ изъ одно — или многоклѣточныхъ простыхъ и изъ железистыхъ волосковъ.

Andromeda polifolia L. (Ericaceae). Листья имѣютъ линейно-ланцетовидную форму, со шипомъ на верхушкѣ; на нижней сторонѣ покрытые синевато-бѣлымъ налетомъ, состоящимъ изъ воскоподобнаго выдѣленія, растворяющагося въ спиртѣ. Волосковъ нѣтъ.

Teucrium montanum L. (Labiatae). Листья также линейно-ланцетовидные, но края менѣе завернуты наружу и бѣлый войлокъ наружной стороны состоитъ изъ длинныхъ простыхъ волосковъ, между которыми находятся железистые волоски, не сидячіе, а на ножкахъ.

Примѣненіе. Употребляются преимущественно какъ домашнее средство, наружно какъ возбуждающее и раздражающее кожу. Въ фармаціи они служатъ для полученія эѳирнаго масла, затѣмъ нѣкоторыхъ сборовъ. Болѣе употребляется масло.

---

278. Folia Salviae.

Шалфей. Salbeiblätter. Feuilles de sauge. Garden sage.

Исторія. Названіе „Salvia“ происходитъ отъ „salvus“ здоровый, что доказываетъ, на сколько высоко цѣнилось растеніе въ прошлое время. Оно находится въ „Capitulare“ Карла Великаго съ 812 г., въ которомъ послѣдній приказываетъ, какія растенія должны быть воздѣлываемы на его фермахъ.

Происхожденіе. Salvia officinalis L., сем. Labiatae, отдѣлъ Monardeae, представляетъ собою полукустарникъ съ прямостоячими вѣтвями, имѣетъ въ вышину до 1 метра, покрытъ сѣрымъ пушкомъ. Цвѣтки въ 1—3-цвѣточныхъ ложныхъ мутовкахъ, сидятъ въ углахъ яйцевидныхъ, скоро опадающихъ прицвѣтниковъ, образуя болѣе или менѣе длинныя кисти. Вѣнчикъ сине-фіолетовый, рѣдко бѣлый, двугубый, верхняя губа округленная или почти зубчатая, средняя лопасть нижней трехлопастной губы раздѣлена въ свою очередь на 2 лопасти. Растетъ въ средней и сѣверной Европѣ и во многихъ мѣстностяхъ культивируется.

Описаніе по фармакопеѣ. Листья черешчатые, супротивные, широко-ланцетовидные, у основанія то съуженные, то болѣе или менѣе

сердцевидные. Край листьевъ округло-и мелкозубчатый. Молодыя листья, вслѣдствіе обилія волосковъ, являются нерѣдко совершенно бѣлыми, тогда какъ взрослые почти голы. Поверхность листа мелко-и равномѣрно-ячеистая, вслѣдствіе сильнаго выстоянія, съ нижней стороны его сѣти, мелкихъ сосудистыхъ пучковъ. Верхняя сторона листа темно-зеленая, нижняя свѣтлѣе, болѣе сѣроватаго оттѣнка. Длина листа, безъ черешка, отъ 4—5 cm., ширина до 2,5 cm. Длина черешка около 2 cm. Запахъ листьевъ сильно ароматный; вкусъ горьковато-пряный, вяжущій.

Рис. 191. Листъ Salviae officinalis L.

Встрѣчающіяся только на нижней поверхности устьица сильно приподняты; подъ надкожицею верхней стороны находятся 2 слоя палиссадныхъ клѣтокъ, болѣе крупные сосудистые пучки сопровождены съ обѣихъ сторонъ клѣтками колленхимы. Покрывающій листья войлокъ состоитъ изъ 3—4 клѣточныхъ, членистыхъ волосковъ, съ толстыми стѣнками, узкою полостью, гладкими, у основанія утолщенными. Затѣмъ у листьевъ встрѣчаются головчатые волоски съ 1—4 клѣточною ножкою и 1—2 клѣточною головкою и сферической формы железистые волоски, головка которыхъ обыкновенно состоитъ изъ 8 клѣтокъ; промежуточныя стѣнки этихъ клѣтокъ часто оказываются разрушенными.

Составныя начала. Эѳирнаго масла 1,4% (въ нѣмецкомъ), 1,7% въ итальянскомъ шалфеѣ (по Schimmel и С°.), затѣмъ въ сухихъ листьяхъ 0,6% (Hager), дубильнаго вещества 5%, крахмала, содержащаго дубильное вещество 1,6%, камедистаго вещества 6,2%, смолы 5,6%, экстрактивнаго вещества 12,0%, бѣлка 2,2%, клейковиннаго вещества 1,4%, растительнокислыхъ, фосфорнокислыхъ солей со слѣдами азотнокислыхъ солей калія и кальція 1,7%, клѣтчатки 60,5%, воды 3,2% (Hager).

Собираются листья шалфея съ культурнаго растенія до расцвѣтанія, т. е. въ маѣ и іюнѣ мѣсяцахъ, высушиваются въ тѣнистомъ мѣстѣ, разрѣзываются и освобождаются отсѣиваніемъ отъ пушистой (въ видѣ шерсти) пыли. 9 ч. свѣжихъ листьевъ даютъ 2 ч. сухихъ.

Примѣненіе. Преимущественно какъ домашнее средство противъ ночныхъ потовъ, сильныхъ поносовъ, для полосканія горла при катаррахъ, кровотеченіи изъ десенъ, рѣдко какъ пряность.

---

279. Folia Sennae.

Листья сенны. Sennesblätter. Feuilles de Séné. Senna leaves.

Исторія. Листья сенны не примѣнялись древними, впервые они встрѣчаются въ 8 столѣтіи въ Аравіи. Африканскіе листья стали извѣстными только позже, въ 9—10 столѣтіи и скоро послѣ того начали различать острые листочки Cassiae acutifoliae отъ округленныхъ Cassiae obovatae. Впрочемъ, вначалѣ давали предпочтеніе плодамъ — бобамъ (folliculi), которые въ послѣднее время вновь стали поступать въ употребленіе. Въ 16 столѣтіи Cassia obovata была введена въ Италію и культивировалась тамъ довольно продолжительное время, равно какъ и въ южной Франціи и Испаніи, но этотъ сортъ, происхожденія европейскаго, никогда особенно не цѣнился и мѣстами былъ даже запрещенъ для медицинскаго употребленія.

Культуры въ Тинневелли (8° 44′ сѣверн. шир., близъ южной оконечности Остъ-Индіи) появились по всей вѣроятности лишь въ началѣ этого столѣтія. Мнѣнія

о доброкачественности и превосходствѣ одного сорта надъ другимъ и до сихъ поръ еще не опредѣлились. Между тѣмъ какъ раньше всѣ фармакопеи предпочитали александрійскую сенну, примѣненіе втораго сорта, индійской или Тинневелли — сенны было прямо запрещено. Въ послѣднее время оба сорта употребляются одинаково.

Происхожденіе. Листья сенны получаются съ различныхъ видовъ рода Cassia, сем. Caesalpiniaceae, представляющихъ въ отдѣлѣ Senna Roxb. группу Chamaesenna Benth. Они являются въ видѣ незначительныхъ, въ большинствѣ случаевъ травянистыхъ растеній, многолѣтній корень которыхъ выпускаетъ многочисленные стебли,

Рис. 192. Cassia acutifolia Del. $^1/_2$ ест. вел. (По Batka.)

вышиною до 1 метра и болѣе, съ красивыми желтыми цвѣтками, содержащими 10 тычинокъ, изъ которыхъ 7 плодородныхъ, а 3 заднихъ недоразвитыхъ, образующихъ стаминодіи. Плодъ въ видѣ боба, широкоовальнаго, совершенно плоскаго, болѣе или менѣе явственно раздѣленнаго внутри перегородками, съ многочисленными, плоскими сѣменами. Листья парноперисты (4 — 8 паръ), листочки представляютъ оффициальный товаръ.

Растенія, доставляющія листья сенны, принадлежатъ къ африканско-арабской растительной области; къ сѣверу они встрѣчаются въ дикомъ состояніи около

Синайскаго полуострова и въ оазисѣ Tuat въ сѣверо-западной части Сахары, южную границу представляетъ колонія Senna на рѣкѣ Zambesi. Разводятся они во многихъ странахъ Азіи и Африки, соотвѣтствующихъ своими климатическими условіями выше указанной области — родины сенны.

Торговые сорта и описаніе. 1) Тинневелли-сенна, индійская—бомбайская сенна, Senna Indica s. Tinnevelly отъ Cassia angustifolia Vahl, var. β-Royleana Bischoff, разводится въ Индіи, близъ Тинневелли. Она состоитъ по фармакопеѣ изъ отборныхъ, цѣльныхъ, ланцетовидныхъ, не поврежденныхъ, плоскихъ,

Рис. 193. Cassia angustifolia Vahl. $^1/_2$ ест. вел. (По Batka.)

заостренныхъ, почти голыхъ, къ основанію болѣе широкихъ листочковъ, длиною до 6 cm., шириною до 2 cm. (рис. 196). Тинневелли-сенна не содержитъ никакихъ примѣсей, отломковъ, стебельковъ и бобовищъ.

Листья собираются передъ созрѣваніемъ плодовъ, высушиваются на солнцѣ и упаковываются въ тюки. Вкусъ болѣе слизистый, чѣмъ у слѣдующаго сорта. Поступаютъ въ торговлю черезъ Англію. Товаръ состоитъ почти исключительно изъ отборныхъ и тщательно высушенныхъ листочковъ, свѣжаго темно-зеленаго цвѣта.

2) Александрійская, египетская, пальтъ-сенна, Senna Alexandrina, отъ Cassia acutifolia Delile (рис. 192),

растущей въ средней области Нила, начиная отъ Ассуана, черезъ Донголу до Кордофана. Южнѣе встрѣчается болѣе волосистая разновидность, C. acutifolia β-Bischoffiana Batka (C. leniiva β-acutifolia Bischoff). Листья собираются преимущественно въ августѣ и сентябрѣ мѣсяцахъ, рѣже въ мартѣ, въ нубійскихъ провинціяхъ Sukkat, Dar Mahass, Dar Dongola, затѣмъ въ Берберіи и болѣе высоко расположенныхъ округахъ Бишаринъ (гора сенна = Senna dschebili). Раньше торговля сенною представляла монополію египетскаго правительства, отдававшаго ее въ аренду (Palt отъ итальянскаго appalto, аренда). Бо́льшая часть товара поступаетъ въ торговлю черезъ Александрію, а изъ округа Бишаринъ также черезъ Суакимъ и Массауа у Краснаго моря.

Листочки, сидящіе по 2—9 паръ на одномъ общемъ черешкѣ, являются, по тексту фармакопеи, кожистыми, гладкими, ломкими, цѣльнокрайними, коротко-черешчатыми, или сидячими, съ заостренными верхушками; въ срединѣ они шире; у основанія обѣ половинки листочковъ не одинаковой длины; длина листочковъ около 2 cm., ширина около 6—8 mm. (рис. 198). Цвѣтъ зеленоватый; вкусъ слизисто-горьковатый, непріятный.

Рис. 194. Листочки Cassia obovata Collad.

Рис. 195. Листочки Cassia obovata β obtusata Bisch. (f) бобъ.

Нерѣдко встрѣчаются въ александрійской сеннѣ, какъ неумышленная примѣсь, листочки видовъ Cassia obovata Collad. и ниже описываемой Solenostemma Arghel Hayne. — Cassia obovata распространена отъ Сенегамбіи по всей тропической Африкѣ, Абиссиніи до южной Аравіи, Белуджистана до Индіи. Листочки имѣютъ до 20—30 mm. въ длину, они иногда обратно — яйцевидны, у основанія округлены, иногда клинообразны или обратно — сердцевидны, у верхушки притуплены или зубчатые (рис. 194). Въ Египтѣ листья C. obovata мало цѣнятся, они тамъ называются „Senna baladi“, дикая сенна. Затѣмъ встрѣчаются въ незначительной степени примѣсь листочковъ C. angustifolia Vahl. (см. рис. 197).

3) Суданская или триполитанская сенна отъ C. acutifolia Delile съ незначительными примѣсями листьевъ C. obovata Collad. Листья Arghel почти совсѣмъ отсутствуютъ или встрѣчаются очень рѣдко. Она привозится караванами въ Триполи со средней части Нигера, изъ Тимбукту, Сокото и Катсена. При продолжающейся 3 мѣсяца перевозкѣ на верблюдахъ въ жаркое время года въ небрежно уложенныхъ тюкахъ, товаръ сильно страдаетъ и даетъ низкій сортъ. Встрѣчающіеся въ ней бобы согнуты серповидно и снабжены надъ каждымъ сѣменемъ выдающимся гребнемъ.

4) Капская сенна отъ C. obovata Hayne.

5) Арабская или Мекка-сенна, преимущественно отъ C. angustifolia Vahl. Листочки узко-ланцетовидны или линеально-ланцетовидны, длиною въ 30—50 mm., заостренные, съ верхушечною колючкою. Короткіе, ланцетовидные,

толстоватые листочки принадлежатъ къ var. α-genuina Bischoff, линейно-ланцетовидные къ var. γ-Ehrenbergii Bischoff. Внутри Африки растенія нѣтъ, оно встрѣчается болѣе на берегахъ Краснаго моря, Аравіи и Индіи (см. № 1). Въ незначительномъ количествѣ къ этому сорту примѣшаны листочки C. pubescens R. Brown. Овальные листочки послѣдняго вида имѣютъ на верхнемъ концѣ короткую колючку, они впереди округлены или углублено-притуплены и сильно волосисты. Поступаютъ въ торговлю черезъ Джидду и Суэцъ или черезъ Бомбей, какъ остъ-индская сенна (см. № 1.).

Рис. 196. Тинневелли-сенна.

Рис. 197. Листочки Cassia angustifolia Vahl. (f) бобъ.

6) Алеппская сенна получилась раньше въ Triestѣ смѣшиваніемъ листочковъ C. angustifolia Vahl и C. obovata Collad.

7) Итальянская сенна представляла листочки культивированной раньше въ Италіи (см. исторію) C. obovata Collad.

8) Американская сенна. отъ C. Marylandica Nectoux. Листочки яйцевидны, съ мелкими шипами на верхнемъ концѣ, верхняя сторона темно-зеленая и гладкая, нижняя — блѣдно-зеленая съ отдѣльными волосками (рис. 205). Употребляется только въ Америкѣ, мало дѣйствительна.

9) Мелкая сенна изъ Панамы. По Holmes'y отъ Cassia brevipes. Лишена, будто, слабительнаго дѣйствія.

Рис. 198. Листочки Cassia acutifolia Del. (f) бобъ.

Между тѣмъ, какъ изъ двухъ оффицинальныхъ сортовъ сенны, тинневелли—сенна не содержитъ никакихъ постороннихъ примѣсей, въ александрійской сеннѣ всегда встрѣчаются другія части растенія, т. е. стебельки, отломки (Senna parva), цвѣтки, пыль, и главнымъ образомъ плоды растенія, бобы „Folliculi“, которыя, какъ уже было сказано, раньше примѣнялись въ медицинѣ и въ послѣднее время вновь рекомендуются изъ Англіи. Подобныя примѣси составляютъ иногда до 50%, но онѣ устраняются дрогистами болѣе или менѣе тщательно, причемъ получаются различные сорта товара. Бобы C. acutifolia Del. имѣютъ длиною приблизительно 4 cm., ши-

риною 2 cm., они перепончато-сухія, совершенно плоскія, немного приподняты въ мѣстахъ надъ сѣменами. Очертанія ихъ широко-овальныя, иногда немного согнутыя. Сѣмена отдѣлены одинъ отъ другаго тонкою перепонкою. Плоды C. angustifolia Vahl похожи, но немного больше, плоды C. obovata Collad., серповидно согнуты, темнѣе предыдущихъ, снабжены надъ каждымъ сѣменемъ выдающимися гребнями.

На **поперечномъ разрѣзѣ** листа сенны видны верхняя и нижняя надкожицы съ ясно выраженною кутиколою, снабженныя тонкимъ восковымъ налетомъ. Клѣтки надкожицы прямолинейно-многоугольны, между

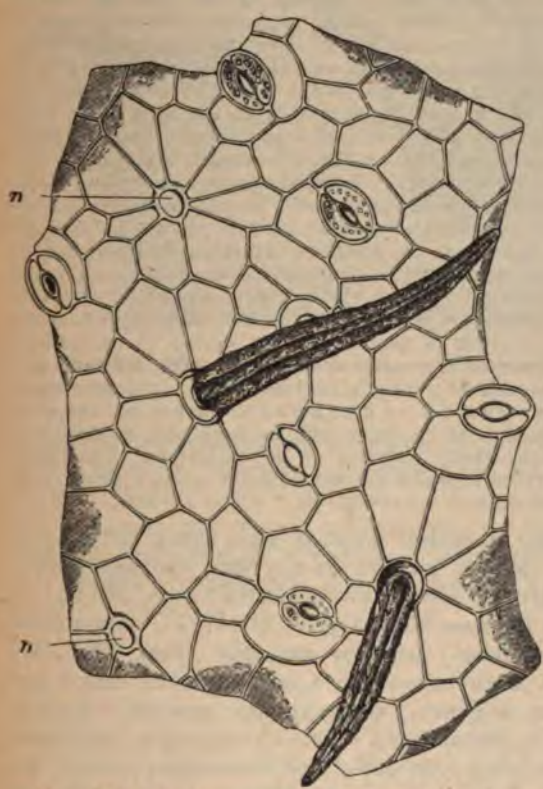


Рис. 199. Надкожица листа сенны; (n) рубцы отпавшихъ волосковъ. (По Moeller'y.)

Рис. 200. Поперечный разрѣзъ листа сенны; (ep) надкожица; (p) палиссадный слой. (По Moeller'y.)

ними находятся на обѣихъ сторонахъ листа глубокія устьица съ наружною дыхательною полостью, углубленною толстыми наружными стѣнками клѣтокъ надкожицы; затѣмъ надкожица на обѣихъ сторонахъ листа снабжена одноклѣточными волосками съ изогнутымъ крючкомъ окончаніемъ и толстыми стѣнками (рис. 199). Толщина стѣнокъ волоска равняется ширинѣ полости, поверхность его бородавчата и нижняя часть углублена между клѣтками надкожицы, радіально расположенными вокругъ него. Послѣ отпаденія волоска остается округло-многоугольный рубчикъ. Длина волоска составляетъ у C. acutifolia 160—220 μ, ширина у основанія 16—20 μ, у тинневелли—сенны, гдѣ волоски менѣе изо-

гнуты, ширина равняется 12—15 μ, а длина = 120—150 μ. Подъ надкожицей находится на обѣихъ сторонахъ листа слой палиссадныхъ клѣтокъ (рис. 200), между которыми помѣщенъ мезофиллъ; клѣтки послѣдняго содержатъ многочисленные друзы щавелевоизвестковой соли. Сосудистые пучки окружены камерными клѣтками, содержащими ромбическіе кристаллы щавелевокислой извести. При микроскопическомъ изслѣдованіи листьевъ сенны слѣдуетъ по этому обратить главное вниманіе на волоски и рубчики, остающіеся послѣ удаленія первыхъ. (Подробности объ изслѣдованіи порошка сенны: W. Lenz, Arch. d. Pharm. 1882).

Составныя части. Lassaigne и Feneulle нашли въ листьяхъ александрійской сенны: зеленую растительную смолу, жирное масло, летучее масло, бѣлокъ, катартинъ, желтое красящее вещество, слизь, яблочную кислоту, яблочнокислую и виннокислую извести и уксуснокислый калій. Зола составляетъ 9 — 12%, и состоитъ по большей части изъ углекислыхъ солей кальція, калія и магнія. Дѣйствующее начало, катартинъ или катартиновая кислота было неоднократно изслѣдовано. По Кубли она имѣетъ формулу $C_{180}H_{96}O_{82}N_2S$, но по позднѣйшимъ изслѣдованіямъ Stockman'a (1886) въ ней отсутствуютъ азотъ и сѣра, напротивъ того, она является окрашеннымъ глюкозидомъ, который, однако, не подвергается расщепленію, обычному у глюкозидовъ, при кипяченіи съ кислотами, вслѣдствіе образованія цѣлаго ряда промежуточныхъ продуктовъ. Посредствомъ отщепленія Stockman получилъ катартогениновую кислоту, рядомъ съ другими веществами, которыя нельзя было принимать за простыя. Элементарный анализъ не удался Stockman'y, вслѣдствіе химическаго непостоянства вещества. Другое кристаллическое вещество, полученное Stockman'омъ, стоитъ близко къ хризаробину, но не можетъ быть превращаемо въ хризофановую кислоту посредствомъ окисленія. — Катартиновая кислота находится въ листьяхъ сенны частью въ свободномъ состояніи, частью въ связи съ известью или магнезіею. Кромѣ катартиновой кислоты принимаютъ, можетъ быть, участіе въ дѣйствіи листьевъ сенны приготовленные въ 1864 г. Stütz'омъ сеннаникринъ и сеннакролъ. Затѣмъ въ листьяхъ находится сладкій, кристаллизующійся, но не способный къ броженію, сахаръ катартоманнитъ. (Старыя изслѣдованія собраны въ Flückiger, Pharmacognosie.) Dieterich (1888) нашелъ въ порошкѣ александрійской сенны 9,60% воды, 10,30% золы и слѣды углекаліевой соли.

Примѣси или подмѣси. Первыми должны быть здѣсь упомянуты въ листьяхъ александрійской сенны, рядомъ съ другими частями растенія, листочки, принадлежащаго къ сем. Asclepiadaceae, Solenostemma Arghel Hayne (Cynanchum Arghel Delile), лишенные, согласно новѣйшимъ изслѣдованіямъ, всякаго дѣйствія. (Рис. 206). Въ хорошемъ, отборномъ товарѣ количество послѣднихъ будетъ самое незначительное, и умышленная подмѣсь, какъ думали раньше, трудно предполагаема. Растеніе это представляетъ собою кустарникъ, вышиною въ одинъ метръ и сопровождаетъ растеніе, доставляющее сенну, въ области верхняго Нила и въ Аравіи, но не въ Суданѣ, или здѣсь, по крайней мѣрѣ, очень рѣдко. Бѣлые цвѣтки его и заостренные грушевидные плоды — коробочки, длиною до 4 cm., встрѣчаются иногда также между листьями сенны. Фармакопея описываетъ листья слѣдующими словами: они удлиненно-ланцетовидны или яйцевидны, толстокожисты, морщиноваты, голубовато-зеленаго цвѣта, съ обѣихъ сторонъ коротковолосисты и у основанія обѣ половинки одинаковой длины. Въ товарѣ они легко бросаются въ глаза своимъ сѣровато-зеленымъ цвѣтомъ.— Такъ какъ присутствіе ихъ въ листьяхъ сенны, превращенной въ порошокъ дрогистами, можетъ оказываться довольно значительнымъ, то является необходимымъ въ нѣсколькихъ словахъ обратить вниманіе на ихъ анатомическое строеніе. Надкожица снабжена волосками (рис. 201), похожими на волоски сенны, но многоклѣточными и съ

болѣе тонкими стѣнками, затѣмъ палиссадный слой встрѣчается лишь у верхней стороны листа и, по Vogl'ю, въ мезофиллѣ развѣтвленные млечные сосуды.

Между тѣмъ какъ фармакопея прямо предписываетъ удаленіе листочковъ Solenostemma Arghel, она не упоминаетъ о встрѣчающихся

Рис. 201. Надкожица листа Solenostemma Arghel. (По Moeller'y.)

Рис. 202. Листочки Colutea arborescens.

Рис. 203. Листочекъ Colutea cruenta.

также въ александрійскомъ товарѣ листочкахъ Cassia obovata Collad. Противъ присутствія послѣднихъ въ незначительномъ количествѣ по настоящему нечего возражать, но не слѣдуетъ упускать изъ виду, что имѣются нѣкоторыя наблюденія, по которымъ послѣдніе въ своемъ дѣйствіи значительно уступаютъ листочкамъ C. acutifolia.

Затѣмъ приводятся еще слѣдующія примѣси или умышленныя подмѣси:

Рис. 204. Листъ Coriaria myrtifolia.

Рис. 205. Листочки Cassia Marylandica.

Рис. 206. Листочки Solenostemma Arghel.

1) Листья Tephrosia Apolinea Delile (Leguminosae), пушистые со многочисленными нервами.

2) Листья Coriaria myrtifolia L. Продолговато-ланцетовидные, гладкіе съ 3 нервами, длиною 2,5—5,5 cm., шириною 0,9—2,6 cm. (Рис. 204).

6) Листочки Colutea arborescens L. Обратно-сердцевидные, тонкіе, съ верхней стороны гладкіе, на нижней сторонѣ короткіе, прилегающіе волоски. (Рис. 202).

4) Листочки Colutea cruenta Aiton. Очень нѣжные, почти круглые, на верхушкѣ притупленные. (Рис. 203).

Всѣ эти примѣси и т. д. относятся только къ александрійскому товару, такъ какъ листья Тинневелли поступаютъ въ продажу безъ исключенія на столько чистыми, что даже стебелекъ является между ними рѣдкостью.

Торговые сорта. Какъ уже сказано, листья александрійской сенны собираются съ посторонними веществами, доходящими иногда до 50%. Отъ послѣднихъ они по бо́льшей части очищаются дрогистами, различающими по этому нѣсколько сортовъ: Folia Sennae electissima, electa, in fragmentis, naturalis и т. д. Отсѣянные отломки продаются подъ названіемъ Folia Sennae parva.

Листья Тинневелли раздѣляются на два сорта: majora и minora.

Листья сенны должны имѣть свой настоящій зеленый цвѣтъ, и не должны быть побурѣвшими.

Сохраненіе. Листья сенны могутъ быть сохраняемы въ деревянныхъ ящикахъ, въ сухомъ мѣстѣ. Порошокъ хранится въ банкѣ, такъ какъ онъ привлекаетъ влагу и затѣмъ легко плѣсневѣетъ.

Примѣненіе. Листья сенны принадлежатъ къ наиболѣе употребляемымъ слабительнымъ. Ихъ принимаютъ по 2 — 5 — 10 g., чаще всего въ водномъ настоѣ (Infusum Sennae compositum.) Для улучшенія вкуса прибавляютъ имбиръ, анисъ, лимонную кислоту. — При употребленіи сенны часто жалуются на боли въ желудкѣ и приписываютъ это непріятное побочное дѣйствіе смолообразному, растворимому въ спиртѣ, веществу, не переходящему въ холодный водный настой. (См. также слѣдующую статью № 280).

---

*280. Folia Sennae Spiritu extracta.

Folia Sennae Spiritu Vini diligenter abluta. Листья сенны, извлеченные спиртомъ.

Rp. Foliorum Sennae partem unam. 1
Spiritus Vini rectificatissimi 90% partes quatuor 4
Spiritus Vini rectificatissimi 90% partem unam. 1

Неизрѣзанная, отборная сенна настаивается на 4 ч. 90%-спирта, при обыкновенной температурѣ, въ продолженіе 2 сутокъ; потомъ бурая жидкость сливается, листья промываются одною частью спирта, сильно выжимаются и высушиваются на воздухѣ, при обыкновенной температурѣ.

При этой операціи теряется отъ 10 — 15% взятаго количества сенны.

Сенна весьма равномѣрно извлекается въ перколаторѣ (см. № 188), въ которомъ листья настаиваются дня 2—3, послѣ чего жидкость спускается, а сенна снова смачивается чистымъ спиртомъ и часа черезъ 2 спускается. Эту операцію повторяютъ нѣсколько разъ, пока стекающій спиртъ болѣе не будетъ окрашенъ. Наконецъ, сенна выжимается и высушивается.

Листья сенны, извлеченные спиртомъ, болѣе хрупки и темнѣе, съ болѣе слабымъ запахомъ и вкусомъ, нежели обыкновенная, не извлеченная сенна. Водный настой (на кипяткѣ) извлеченной сенны по охлажденіи мутенъ. Спиртный настой почти не окрашенъ.

Листья сенны содержатъ растворимую въ спиртѣ смолу, лишенную дѣйствія какъ слабительное, но отличающуюся непріятнымъ запахомъ и вкусомъ. Извлеченіе листьевъ спиртомъ имѣетъ цѣлью удаленіе названной смолы, причемъ и достигается, будто, еще то преимущество, что сенна не вызываетъ боли при внутреннемъ употребленіи.

Листья имѣютъ буровато-зеленый, не всегда однообразный цвѣтъ, такъ какъ даже при самомъ сильномъ выжиманіи немного бураго спиртнаго раствора остается въ листьяхъ около краевъ пакета, окрашивая послѣдніе при высушиваніи въ болѣе темный цвѣтъ, нежели листья изъ средины. — Однообразный, свѣтло-зеленый продуктъ получается при извлеченіи листьевъ въ перколаторѣ. Способъ этотъ предложенъ B. Hirsch'емъ.

Листья сенны, извлеченные спиртомъ, назначаются въ тѣхъ же дозахъ, какъ обыкновенные. Водный настой, приготовленный, лучше всего, холоднымъ путемъ (7,5 — 15 g. на 150 g. Aqua), отличается чисто слизистымъ вкусомъ.

---

281. Folia Stramonii.

Herba Daturae Stramonii. Листья дурмана. Stechapfelblätter. Feuilles de stramoine. Stramonium leaves. Thorn apple leaves.

Исторія. Знали ли древніе дурманъ, нельзя сказать съ достовѣрностью. Полагаютъ, будто его вывезли изъ его родины у Чернаго и Каспійскаго морей цыгане, пользовавшіеся, можетъ быть, его сильно ядовитыми свойствами. Въ медицину листья дурмана были введены въ 1762 г. Störck'омъ, передъ этимъ дурманъ былъ любимымъ садовымъ растеніемъ. Старые ботаники часто смѣшиваютъ растеніе съ растущею въ южной Азіи и Африкѣ Datura Metel L.

Происхожденіе. Datura Stramonium L., сем. Solanaceae (группа Curvembryae — Datureae), представляетъ собою однолѣтнее, крупное растеніе съ голымъ, толщиною въ палецъ, главнымъ стеблемъ, достигающимъ 1 метра вышиною и сильно развѣтвляющимся къ верху, повторными дихотоміями. Сочныя, свѣтлозеленыя, на внутренней сторонѣ покрытые мягкимъ пушкомъ, вѣтви несутъ описываемые ниже

листья и ароматные цвѣтки. Чашечка послѣднихъ узкая, пятилопастная, немного вздутая, желтовато-зеленая. Ароматный, бѣлый вѣнчикъ вдвое длиннѣе чашечки, оканчивается пятью острыми зубцами. Длинныя тычинки снабжены желтоватыми пыльниками, едва выдающимися изъ зѣва вѣнчика. Внизу ясно 4-гнѣздная завязь разростается въ прямую, сидящую на короткой ножкѣ, покрытую шипами, яйцевидную коробочку, величиною съ плодъ конскаго каштана. Нижняя часть чашечки обнимаетъ основаніе плода въ видѣ отогнутой внизъ манжетки. Въ раскрывающемся 4 створками плодѣ видны по обѣимъ сторонамъ перегородки, четыре попарно соединенные сѣмяносца, несущіе большіе, черные сѣмена. (Рис. 207).

Описаніе. Употребляются одни сушеные листья, собранные съ цвѣтущаго дикорастущаго растенія. Фармакопея ихъ описываетъ слѣдующими словами: листья попеременные, длинно-черешчатые, яйцевидные, иногда почти ромбическіе, рѣдко-зубчатые, длиною до 16 cm., шириною до 10 cm., мягкіе, почти голые, или кое гдѣ съ железистыми волосками, сверху темно-зеленаго цвѣта, снизу свѣтлѣе. Наркотическій запахъ свѣжихъ листьевъ исчезаетъ при высушиваніи. Вкусъ непріятный, горько-соленый.

Рис. 207. Datura Stramonium L. (По Baillon'y.)

Къ описанію наружнаго вида листьевъ можно еще прибавить, что черешекъ имѣетъ въ толщину 1—2 mm. и болѣе, затѣмъ, что вторичные нервы отходятъ отъ главнаго подъ углами отъ 35—40°; каждый изъ нихъ затѣмъ дѣлится на двѣ вѣтви, изъ которыхъ одна оканчивается въ зубцѣ листоваго края, и другая анастомозируетъ съ третичнымъ нервомъ ближайшаго вторичнаго нерва. Листья вянутъ очень быстро. 9 ч. свѣжихъ даютъ 1 ч. сухихъ.

Клѣтки верхней надкожицы имѣютъ неправильно-звѣздчатыя очертанія и устьицы, клѣтки же нижней надкожицы такія же очертанія, но онѣ богаче устьицами. Обѣ надкожицы снабжены, особенно на нервахъ, трехклѣточными, толстостѣнными, бородавчатыми волосками, отогнутыми назадъ у верхушки, длиною 200—270 μ и у основанія шириною 40—50 μ. Рядомъ съ ними на короткихъ ножкахъ многоклѣточныя железистыя головки. Въ остальномъ строеніе не представляетъ ничего особеннаго, но многія клѣтки мезофилла содержатъ друзы щавелевокислой извести, около сосудистыхъ пучковъ находятся клѣтки съ кристаллическимъ порошкомъ. Друзы являются въ данномъ случаѣ характерными тѣмъ, что при посредствѣ ихъ листья дурмана могутъ быть отличаемы отъ листьевъ белладонны и бѣлены. (Рис. 208).

Составныя части. Листья дурмана содержатъ алкалоидъ датуринъ. Schornbrodt получилъ изъ свѣжей травы 0,26%, Günther изъ сухихъ листьевъ 0,307%, Kruse (1874) 0,612%; Hager нашелъ въ сухой травѣ 0,07, 0,09—0,102%, Ворилевскій 0,05%, Flückiger почти $^1/_3$%. По Ladenburg'y датуринъ является идентичнымъ съ гіосціаминомъ. (См. Atropinum sulfuricum).

Flückiger получилъ 17,4% золы, богатой селитрою.

Примѣси и подмѣси. Листья дурмана иногда смѣшиваются съ листьями Chenopodium hybridum L., совершенно голыми и съ очертаніемъ почти правильнаго треугольника. Зубцы находятся ближе къ верхушкѣ листа, черешокъ имѣетъ на верхней сторонѣ выемку и находящіеся въ мезофиллѣ друзы щавелевокислой извести значительно превышаютъ величиною друзы дурмана. Затѣмъ приводятся въ этомъ отношеніи листья Solanum nigrum L., но послѣдніе объемомъ меньше, цѣльнокрайны или городчато-пильчаты.

Engel нашелъ въ одной партіи Fol. Stramonii почти 50% листьевъ вида Lactuca.

Рис. 208. Надкожица нижней стороны листа Datura Stramonium L.; (st) устьица; (s) губчатая паренхима; (K) клѣтки, содержащія друзы щавелевокислой извести; (fv) сосуды. (По Vogl'ю.)

Сохраненіе. Въ защищенномъ отъ свѣта и воздуха мѣстѣ съ предосторожностью (списокъ Б.), не больше одного года, такъ какъ фармакопея требуетъ заготовленіе ихъ ежегодно свѣжими. Порошокъ приготовляется въ небольшомъ запасѣ и хранится въ хорошо закупоренной банкѣ.

Примѣненіе. Листья напоминаютъ своимъ дѣйствіемъ листья белладонны; они употребляются почти исключительно противъ астмы; ихъ смѣшиваютъ съ равнымъ количествомъ табака и приготовляютъ папиросы или сигары; на одну такую сигару считаютъ 5 g. смѣси. Cigarettes antispasmodiques Trousseau состоятъ изъ 30 g. Folia Stramonii и 2 g. Extr. Opii, который, растворенный въ водѣ съ 1,5 g. селитры, смѣшивается съ разрѣзанными листьями. Послѣдними, высушенными предварительно, набиваются папиросныя гильзы. — При внутреннемъ употребленіи фармакопея опредѣляетъ:

Высшій однократный пріемъ въ 3 грана = 0,18 g.
Высшій суточный пріемъ въ 9 гранъ = 0,56 g.

---

282. Folia Uvae Ursi.

Листья толокнянки. Bärentraubenblätter. Feuilles de busserole. Bearberry leaves.

Исторія. Въ народной медицинѣ сѣверной Европы листья толокнянки употребляются съ давнихъ поръ; при научномъ лѣченіи они находятъ примѣненіе лишь со средины прошлаго столѣтія.

Происхожденіе. Arctostaphylos Uva Ursi Sprengel (A. officinalis Wimmer и Grabowsky, Arbutus Uva Ursi L.), сем. Ericaceae, от-

дѣлъ Vaccinieae, является въ видѣ стелющагося кустарника съ длинными вѣтвями, вѣчно зелеными листьями и поникшими цвѣтками, собранными верхушечными кистями или метелками, съ бѣлыми вѣнчиками, оканчивающимися 5 округленными розовыми лопастями; 10 тычинокъ. Каждая половина пыльника открывается въ верхней части круглымъ отверстіемъ, пыльникъ виситъ почти свободно на верхнемъ концѣ тычинки, имѣющей расширенное основаніе. Завязь верхняя, 5 гнѣздная, въ каждомъ гнѣздѣ по 1 сѣмяпочкѣ. Плодъ — костянка, съ 5 односѣмянными косточками.

Распространена по большей части сѣвернаго полушарія, обитаетъ на сѣверѣ долины, болѣе южно-горы.

Описаніе по фармакопеѣ. Употребляются одни сушенные листья, собранные съ цвѣтущаго кустарника.

Листья обратно-яйцевидные, коротко черешчатые, у основанія съуженные, цѣльнокрайніе, кожистые, сверху темно-зеленые, блестящіе, гладкіе, хрупкіе; нижняя сторона листа свѣтлѣе верхней; обѣ поверхности его сѣтчато-жилисты; нервная сѣть верхней стороны листа представляется углубленно-вдавленною; срединный нервъ выдается съ нижней стороны. (Рис. 209 A. U. U.) Длина листа до 2,5 cm., ширина до 10 mm. Запаха не имѣютъ; вкусъ сильно вяжущій, горьковатый.

При взбалтываніи воднаго настоя листьевъ (1 : 50) съ небольшимъ кристалломъ желѣзнаго купороса происходитъ красное, потомъ фіолетовое окрашиваніе жидкости и, наконецъ, темно-фіолетовый осадокъ.

Рис. 209. (A. U. U.) Folia Uvae Ursi; (B. s.) листъ Buxus sempervirens; (V. U.) Vaccinium uliginosum; (V. V. J.) Vaccinium Vitis Idaea.

Клѣтки надкожицы на обѣихъ сторонахъ листа отличаются толстыми стѣнками, устьица, собранныя группами, замѣчаются только на нижней сторонѣ. Подъ надкожицею верхней стороны находится тройной слой палиссадныхъ клѣтокъ и около сосудистыхъ пучковъ толстостѣнныя волокна и кристаллоносныя клѣтки.

Составныя части. Въ 100 ч. высушенныхъ листьевъ по Hager'у: 3,5% арбутина, 34% дубильнаго вещества, 6% галловой кислоты, 10% экстрактивнаго веществ, содержащаго сахаръ, 11% камедистаго вещества, 3% смолы, 2% воскообразнаго вещества, 5% известковыхъ солей, 3% органическихъ кислотъ, 17% клѣтчатки, 6% влаги; летучее масло (0,01% по Schimmel и Ко). Кромѣ арбутина (см. № 89) листья содержатъ еще урсонъ и метиларбутинъ $C_{13}H_{18}O_7$.

Примѣсями считаются листья слѣдующихъ растеній:

1) Vaccinium uliginosum L. голубика. Съ нижней стороны матовы, сине-зеленаго цвѣта и снабжены выпуклыми жилками; сверхъ того листья тонки и перепончаты. (Рис. 209 V. U.).

2) Vaccinium Vitis Idaea L., брусника. Послѣдніе снизу не сѣтчато-жилисты, а точечны, вслѣдствіе присутствія бурыхъ железокъ; сверхъ того край листа завернутъ внутрь. (Рис. 209 V. V. J.).

3) Buxus sempervirens L. самшитъ (южн. Европа). Яйцевидны, на верхушкѣ зубчаты, съ выдающимися на верхней сторонѣ нервами, не развѣтвленными сѣтеобразно. Листъ легко расщепляется на двѣ половины. (Рис. 209 B. s.).

Въ Америкѣ употребляютъ подъ названіемъ Mannarita листья Arctostaphylos glauca Lindl., отличающіеся бо́льшими размѣрами и снабженные на верхушкѣ колючкою.

Примѣненіе. Листья толокнянки употребляются по 2—3—4 g. 4—5 разъ въ день въ водномъ настоѣ, при страданіяхъ мочеваго пузыря. Такъ какъ толстокожистые листья трудно промачиваются водою, то ихъ толкутъ передъ употребленіемъ или оставляютъ нѣсколько времени со спиртомъ. При употребленіи Fol. Uvae Ursi моча получаетъ темный цвѣтъ уже при испусканіи или окрашивается при стояніи постепенно сверху внизъ, переходя отъ свѣтло-зеленаго до синевато-зеленаго цвѣта. Окрашиваніе вызывается гидрохиномъ, отщепляющимся изъ арбутина. Гидрохинонъ находится въ мочѣ, рядомъ съ неразложившимся арбутиномъ. Присутствіемъ его объясняется тераневтическое дѣйствіе листьевъ толокнянки.

*283. Fructus.

Плоды. Früchte. Fruits ou Semences. Fruits.

Большая часть оффицинальныхъ плодовъ собирается въ совершенно зрѣломъ видѣ. Отъ нѣкоторыхъ плодовъ употребляется только часть ихъ. Сушеные плоды не должны быть испорчены отъ долгаго лежанія, отъ сырости или отъ насѣкомыхъ. Плоды отбираются или отсѣиваются отъ постороннихъ веществъ и сохраняются въ хорошо закрытыхъ сосудахъ, въ сухомъ мѣстѣ.

Тѣ изъ свѣжихъ, не сушеныхъ плодовъ, которые служатъ для приготовленія сиропо́въ, должны быть зрѣлыми и очищенными отъ постороннихъ веществъ, напр. Fructus Cerasi, Fr. Oxycocci, Fr. Ribis nigri, Fr. Rubi Idaei и другіе.

См. также общія примѣчанія къ Flores, № 252.

*284. Fructus Anisi stellati.

Semen Anisi stellati. Capsulae Badiani. Звѣздчатый анисъ. Бадьянъ. Sternanis. Anis etoilé. Badiane. Star-Anise.

Исторія. [1]) Первыя свѣдѣнія о звѣздчатомъ анисѣ изъ Китая мы имѣемъ съ 10—11 столѣтій: во время владычества династіи Сунгъ звѣздчатый анисъ взимается какъ подать съ нѣкоторыхъ южныхъ провинцій. Въ Европу онъ былъ привезенъ

[1]) Матеріалъ и рисунки къ статьѣ взяты изъ работы профессора В. А. Тихомирова (Журн. Мед. Химіи и Фармаціи 1892, 1, стр. 21), видѣвшаго растеніе въ ботаническомъ саду Гонгъ-Конга во время его кругосвѣтнаго путешествія въ 1890 и 1891 г. За любезное разрѣшеніе воспользоваться рѣдкимъ случаемъ чувствую потребность выразить здѣсь уважаемому профессору свою искреннюю признательность.

впервые Cavendish'емъ, около 1588 г. съ Филиппинскихъ острововъ и описанъ Clusius'омъ подъ названіемъ Anisum Philippinarum insularum.—Бадьянъ обозначаетъ по арабски укропъ и подъ этимъ названіемъ его описываетъ Pomet въ изданной въ 1694 г. „Histoire des Drogues".

Первымъ, различавшимъ производящія растенія настоящаго и ядовитаго (японскаго, см. ниже) бадьяна какъ два самостоятельныхъ вида, былъ Loureiro, который описывалъ въ 1790 г. первый видъ какъ Illicium anisatum Loureiro, тогда какъ другіе, начиная уже съ Kaempfer'a (около 1690 г.), перваго изслѣдователя японской флоры, и между ними Linné, полагали, что два названные сорта плодовъ получаются отъ одного общаго вида: Illicium anisatum L. Всѣ эти описанія и опредѣленія оказались неточными и даже невѣрными потому, что никто не видалъ на самомъ дѣлѣ цвѣтущаго растенія настоящаго бадьяна, сплошь до 1882 года, когда было доставлено въ ботаническій садъ Гонгъ-Конга нѣсколько живыхъ растеній, а затѣмъ въ слѣдующемъ, 1883 году, такія же растенія въ Англію, въ ботаническій садъ Kew, гдѣ они цвѣли въ первый разъ въ 1887 году. По этимъ-же образцамъ было опредѣлено Hooker'омъ (въ 1888 году) съ несомнѣнностью рѣзкое отличіе растенія, доставляющаго настоящій бадьянъ, отъ растенія японскаго, съ подобными (но ядовитыми) плодами.

Происхожденіе. Illicium verum Hooker, сем. Magnoliaceae, отдѣлъ Illiceae, растетъ въ Тонкинѣ и прилежащей къ нему части юго-западнаго Китая. Точныхъ свѣдѣній о географическомъ распространеніи дерева не имѣется, вслѣдствіе дикости и малой доступности этого края. По различнымъ, часто противорѣчащимъ другъ другу, свѣдѣніямъ, плоды собираются съ дикорастущихъ и культивированныхъ деревьевъ. Послѣднее достигаетъ до 10 метровъ вышины и начинаетъ приносить плоды только послѣ 10—12 лѣтняго возраста, но въ первое время не больше 1—2 kg. въ годъ; въ 40 лѣтъ дерево достигаетъ своихъ наибольшихъ размѣровъ и доставляетъ до 200 kg. плодовъ ежегодно. Бо́льшая часть сбора переработывается на мѣстѣ на эѳирное масло, остальная, меньшая часть вывозится черезъ Кантонъ въ сѣверный Китай и въ Европу.

Молодое деревце, видѣнное профессоромъ В. А. Тихомировымъ (къ сожалѣнію уже отцвѣтшее) въ ботаническомъ саду Гонгъ-Конга имѣло около 3 метровъ въ вышину, съ супротивными вѣтвями и листьями очередными, соединенными у верхушекъ вѣтвей въ ложныя мутовки. Листья ланцетовидные, цѣльнокрайніе, у вершинѣ и основанія суженные, постепенно переходящіе въ короткій черешокъ. Поверхность кожистаго и плотнаго листа волнообразная, совершенно гладкая. Верхняя сторона свѣтло-зеленая, блестящая, нижняя болѣе матовая, бѣловатая. Нервы мало замѣтны, вслѣдствіе плотности надкожицы. Длина вмѣстѣ съ черешкомъ (до 1 cm.) равняется обыкновенно 10,5—11 cm., поперечникъ отъ 2,5—3,5 cm.

Сочлененныя цвѣтоножки, обыкновенно нѣсколько изогнутыя дугою, расположены одиночно въ углахъ листьевъ, направлены вертикально вверхъ и несутъ на своей верхушкѣ гинецей, изъ котораго впослѣдствіи развивается плодъ. (Рис. 210—212).

Описаніе. Продажный товаръ представляютъ собою сухіе плоды (Carpella drupacea) выше описаннаго дерева. Они состоятъ по фармакопеѣ обыкновенно изъ 8 (изрѣдка попадаются плоды изъ 7, 9 и 10) деревянистыхъ, расходящихся лучами, морщинистыхъ, бурыхъ плодниковъ (Carpella), расположенныхъ вокругъ одной, короткой, общей, цилиндрической оси плодоножки. Каждый изъ плодниковъ, сжатый съ боковъ, имѣетъ очертаніе какъ бы лодочки, заостренный, периферическій, при-

поднятый вверхъ носикъ, соотвѣтствующій бывшему рыльцу. Внутренняя поверхность плодника блестящая, гладкая, желто-бураго цвѣта. Въ

Рис. 210. Illicium verum Hooker. A. Вѣтвь, еще живая, только что отцвѣтшаго дерева. (По В. А. Тихомирову.)

Рис. 211. Illicium verum Hooker. B. Вѣтвь, несущая молодые плоды. Уменьшено. (По В. А. Тихомирову.)

Рис. 212. Illicium verum Hooker. Молодые плоды вѣтви B.—C. Плодъ цѣльный; D. въ продольномъ разрѣзѣ снаружи; E. онъ же въ продольномъ разрѣзѣ со стороны внутренней. (По В. А. Тихомирову.)

полости каждаго плодника помѣщается по одному сжатому съ боковъ, овальному, очень блестящему, желто-бураго цвѣта сѣмени. Сѣмянная

оболочка тонка и хрупка, а сѣмянное ядро состоитъ изъ желтовато-бураго, маслянистаго бѣлка. Поперечникъ всего плода отъ 14 до 18 mm., длина отдѣльныхъ плодниковъ отъ 7 до 8 mm., вышина до 5 mm.; длина сѣмени около 4 mm., ширина около 3 mm. Запахъ бадьяна анисовый; вкусъ сладковато-ароматный.

Подъ микроскопомъ клѣтки надкожицы наружной стороны плодниковъ и общаго стержня плода, снабженной рѣдкими устьицами, представляются округло- и неправильно-многоугольными, покрытыми сильно развитою, волнистою кутыкулою. Слѣдующая за надкожицею, развитая всего сильнѣе въ области спиннаго шва, губчатая, бурая паренхима, составляющая межплодникъ, заключаетъ между своими спавшимися, округло-поліэдрическими клѣтками одиночно-разсѣянныя большія клѣтки, выполненныя желтоватымъ эѳирнымъ масломъ. Слабо развитые сосудистые пучки лежатъ далеко другъ отъ друга въ центральномъ поясѣ межплодника. Деревянистый, твердый и въ тоже время хрупкій внутреплодникъ можетъ быть раздѣленъ на двѣ области, рѣзко отличающіяся своимъ строеніемъ. Въ области широкаго верхняго (соотвѣтствующаго брюшному шву) края находится многорядная желтобурая склеренхима; клѣтки послѣдней неправильно-цилиндрическія, обильно пронизаны вѣтвящимися пористыми каналами. Продольныя оси этихъ клѣтокъ расположены параллельно свободной поверхности плодника, т. е. вытянуты въ тангентіальномъ направленіи. Область же внутреплодника, прилежащая къ сѣмени, состоитъ изъ одного ряда цилиндрическихъ клѣтокъ-палочекъ, располагающихъ подъ прямымъ угломъ къ свободной поверхности стѣнки плодника.

Наружная, желто-бурая оболочка сѣмени образована однимъ рядомъ, стоящихъ вертикально къ поверхности, т. е. радіально вытянутыхъ, сильно утолщенныхъ, грубо-пористыхъ склеренхимныхъ клѣтокъ-палочекъ; за ними слѣдуетъ внутренній слой, въ видѣ тонкой, бурой перепонки, состоящей изъ нѣсколькихъ слоевъ тангенціально-вытянутыхъ, спавшихся, тонкостѣнныхъ, бурыхъ клѣтокъ. Ткань эндосперма, состоящая изъ тонкостѣнныхъ, полиэдрическихъ клѣтокъ, содержитъ жирное масло и зерна алейрона. Внутри безцвѣтныхъ, сильно сплющенныхъ и тангентіально вытянутыхъ клѣтокъ сѣмянной оболочки, прилежащихъ къ ткани сѣмяннаго бѣлка, встрѣчаются группами призматическіе и табличные кристаллы, состоящіе по Moeller'у изъ щавелево-кислой извести. (В. А. Тихомировъ. Руков. къ изученію фармакогнозіи. Т. I. стр. 635.).

Составныя начала. Звѣздчатый анисъ даетъ 4 — 5% эѳирнаго масла, слабо-желтаго цвѣта, вкуса и запаха масла простаго аниса, уд. вѣса 0,980. Состоитъ преимущественно изъ анетола $C_6H_4 < \begin{matrix} OCH_3 \\ C_3H_5 \end{matrix}$, представляющаго кристаллическую массу, съ т. плавл. при + 21 до 22° С., незначительнаго количества терпена $C_{10}H_{16}$, сафрола $C_{10}H_{10}O_2$, слѣдовъ анисовой кислоты $C_8H_8O_3$, и феноловыхъ веществъ (этилгидрохинона: $C_{10}H_4(O.C_2H_5)OH$. Сверхъ того плоды содержатъ жирное масло и бѣлковыя вещества (въ сѣменахъ), наконецъ сахаръ, слизь, щавелевокислую известь (въ сѣменахъ), и другія минеральныя соли. Крахмала нѣтъ.

Примѣси и подмѣси. Бадьянъ долженъ быть цѣльнымъ и имѣть ароматный запахъ и сладковато-пряный вкусъ. Онъ не долженъ содержать примѣси плодовъ растущаго въ Японіи около храмовъ дерева Illicium religiosum Siebold, которые обратили на себя вниманіе вслѣдствіе нѣкоторыхъ случаевъ отравленія, происшедшихъ въ началѣ 80 годовъ. Плоды послѣдняго „Shikimi“ (рис. 213) отличаются своимъ наружнымъ видомъ отъ настоящаго бадьяна въ самой незначительной степени, за то имѣется достаточно рѣзкое отличіе въ запахѣ, своеобразномъ, слабомъ и напоминающемъ немного кубебу; вкусъ острый и горьковатый.

По Vogl'ю (Pharmacognosie, S. 138) плоды японскаго аниса отличаются отъ обыкновеннаго тѣмъ, что свѣтло-буро-красноватый порошокъ перваго, при кипяченіи съ разведеннымъ растворомъ ѣдкаго кали, даетъ буровато-оранжевую жидкость, между тѣмъ

какъ при тѣхъ же условіяхъ изъ темно-буро-краснаго порошка настоящаго бадьяна получается темно-красная, почти кровянокрасная жидкость.

Видъ Illicii, дающій японскій анисъ, былъ описанъ уже Kämpfer'омъ въ 1690 г. подъ названіемъ Skimmi; онъ хорошо извѣстенъ въ Японіи и Китаѣ какъ ядовитое растеніе, на что указываетъ уже Kämpfer. Плоды какъ одного такъ и другаго вида продаются въ Японіи изъ лавокъ подъ совершенно различными названіями, такъ что они тамъ не легко смѣшиваются. (См. выше приведенную статью В. А. Тихомирова).

Рис. 213. 1. Плодъ Illicii religiosi; 2. плодникъ его въ горизонтальномъ разрѣзѣ; 3. сѣмя изъ него; 4. плодникъ и 5. сѣмя Illicii veri (оффициальнаго бадьяна). (По Vogl'ю.)

По послѣднимъ изслѣдованіямъ японскій анисъ содержитъ ядовитое вещество сикимминъ, приближающійся въ своемъ дѣйствіи къ пикротоскину. (Eykmann, Pharm. Journ. Transact. 1881, 1050).

Примѣненіе. Въ медицинѣ бадьянъ примѣняется въ сборахъ, какъ легкое отхаркивающее, при катаррѣ дыхательныхъ путей. Значительно чаще онъ находитъ примѣненіе въ техникѣ, въ парфюмерномъ производствѣ и для приготовленія водокъ и ликеровъ.

---

285. Fructus Anisi vulgaris.

Semen Anisi. Анисъ. Anis. Semences d'anis. Anise-seed.

Исторія. Древніе были хорошо знакомы съ анисомъ; получаемый съ острова Крита и изъ Египта считался самымъ лучшимъ. Онъ находится между растеніями, приведенными Карломъ Великимъ въ своемъ Capitulare de villis для обязательнаго воздѣлыванія. Въ 16 столѣтіи культура аниса была уже сильно распространена около Рейна.

Происхожденіе. Pimpinella Anisum L., сем. Umbelliferae — Orthospermae, группа Ammieae, представляетъ собою однолѣтнее растеніе, достигающее до 50 ст. вышиною, съ круглымъ, коротко-пушистымъ стеблемъ, снабженнымъ продольными бороздками. Нижніе, такъ наз. корневые листья цѣльные, округло-почковидные, съ краями крупно-зубчатыми, и длинными черешками, средніе листья непарноперисты, съ 2—3 лопастными раздѣленіями и болѣе короткими черешками, верхніе — часто цѣльные, нераздѣльные, узко-линеальные. Родина по всей вѣроятности въ восточной области Средиземнаго моря; въ дикомъ состояніи анисъ уже болѣе не встрѣчается. Культивируется больше всего въ Испаніи (Alicante, Malaya), Италіи (Puglia), Франціи, Германіи, Россіи (Орловская, Тульская, Воронежская, Харьковская губ.), Богеміи, Индіи, Японіи, Америкѣ. Первыя 5 странъ производятъ почти все количество имѣющагося въ торговлѣ аниса.

Описаніе. Въ медицинѣ употребляются сушеные зрѣлые плоды. Двѣ половинки плода-двусѣмянки висятъ обыкновенно вмѣстѣ. Они имѣютъ яйцевидную форму, съ боковъ немного приплюснуты, съ ши-

рокимъ основаніемъ и съуженною вершиною, увѣнчанною двойнымъ наднестичнымъ дискомъ, снабженнымъ 2 очень короткими столбиками. Цвѣтъ плодовъ зеленовато-сѣрый. Длина около 4 mm., при 3 mm. поперечника у самаго основанія. (Нѣмецкій и русскій товаръ состоятъ изъ болѣе короткихъ, итальянскій и испанскій изъ продолговатыхъ и болѣе свѣтлыхъ плодовъ. (Рис. 214). На каждой изъ сѣмянокъ находится по 5 нитевидныхъ, тонкихъ ребрышекъ, съ 4 ложбинками между ними. Вся поверхность плода шероховатая, вслѣдствіе изобилія короткихъ, прижатыхъ волосковъ. Эти одноклѣточные, снабженные мелкими железками, согнутые крючкообразно, волоски образуютъ наиболѣе характерную особенность аниса и могутъ быть найдены безъ всякаго труда въ мельчайшемъ порошкѣ. (Рис. 215.) Мелкіе, многочисленные каналы эѳирнаго масла обхватываютъ непрерывнымъ поясомъ всю выпуклую сторону плода. Запахъ аниса ароматный; вкусъ сладковато-пряный.

Рис. 214. 1. Испанскій или итальянскій, 2. нѣмецкій или русскій анисъ.

Рис. 215. Волоски плода аниса.

На поперечномъ разрѣзѣ сѣмянный бѣлокъ является почковиднымъ, съ вогнутою стороною внутрь, 10 ребрышкамъ соотвѣтствуютъ мало выдающіеся валики. Сосудистые пучки ребрышекъ содержатъ нѣсколько небольшихъ спиральныхъ сосудовъ. Въ среднемъ слоѣ довольно тонкой плодовой стѣнки находятся около 30, тангентіально вытянутыхъ, шизогенныхъ масляныхъ каналовъ, окрашенныхъ въ бурый цвѣтъ. Болѣе узкіе каналы находятся на выпуклой наружной сторонѣ плода, вогнутая внутренняя сторона содержитъ лишь нѣсколько, но значительно болѣе объемистыхъ, каналовъ. (Рис. 216.) Клѣтки бѣлка и зародыша содержатъ преимущественно алейронъ въ мелкихъ зернышкахъ и жирное масло, между тѣмъ какъ эѳирное масло помѣщается въ масляныхъ ходахъ плодовой стѣнки. Крахмала нѣтъ и слѣда.

Составныя части. Главную составную часть аниса образуетъ эѳирное масло; по Schimmel и Ко. содержатъ плоды изъ Россіи 2,8%, изъ Тюрингіи 2,4%, изъ Моравіи 2,6%, изъ Чили 2,4%, изъ Испаніи 3%, изъ Леванты 1,3%. Затѣмъ въ нихъ находится болѣе 3% зеленаго жирнаго масла и много сахара. Зола составляетъ по Warnecke 6,7%.

Примѣси и подмѣси. Анисъ долженъ быть цѣльнымъ, зрѣлымъ и тяжеловѣснымъ. Отъ постороннихъ веществъ его очищаютъ просѣиваніемъ.

Въ анисѣ часто находятся до 20% обломковъ соцвѣтій, камешковъ, песка и земли. Неорганическія примѣси опредѣляются взбалтываніемъ болѣе значительной пробы съ растворомъ поваренной соли, въ которомъ анисъ плаваетъ на поверхности.

Иногда встрѣчается товаръ, изъ котораго уже была удалена часть эѳирнаго масла. Подобнаго рода фальсификація узнается легче всего опредѣленіемъ экстракта; хорошій анисъ даетъ 16% сухаго воднаго экстракта.

Опасною примѣсью надо считать плоды ядовитаго Conium maculatum L., замѣченною неоднократно раньше и даже въ послѣд-

нее время въ Амстердамѣ (съ 2% плодовъ болиголова) и въ Италіи (съ 3—5%). По Lachmann'y не существуетъ даже въ торговлѣ итальянскаго аниса, свободнаго отъ названной примѣси. Преимущественно итальянскій товаръ, плоды котораго значительно отличаются отъ нашего величиною, продолговатою формою и болѣе свѣтлымъ цвѣтомъ, легко отличаются отъ маленькихъ, гладкихъ, почти шарообразныхъ плодовъ болиголова, съ крылатыми ребрышками. (Рис. 217.) На поперечномъ разрѣзѣ послѣдніе отличаются глубокою выемкою со внутренней стороны сѣмяннаго бѣлка и отсутствіемъ масляныхъ каналовъ, за то слѣдуетъ обратить вниманіе на расположенный ковнутри слой, содержащій коніинъ, и состоящій изъ отдѣльныхъ клѣтокъ, съ утолщен-

Рис. 216. Поперечный разрѣзъ плода аниса.

Рис. 217. Плодъ Conii maculati L. (Слабое увеличеніе.)

Рис. 218. Поперечный разрѣзъ плода Conii maculati L. (По Moeller'y)

ными внутренними и боковыми стѣнками. (Рис. 218.) Затѣмъ, въ порошкѣ плодовъ болиголова легко могутъ быть найдены обломки крылатыхъ ребрышекъ. Рядомъ съ опредѣленіемъ приведенныхъ здѣсь ботаническихъ и фармакогностическихъ данныхъ имѣетъ значеніе химическое опредѣленіе коніина (Poehl, pharm. Centralhalle 1888). Съ этой цѣлью извлекаютъ испытываемые плоды эѳиромъ, взбалтываютъ вытяжку съ кислою водою, прибавляютъ къ профильтрованному водному раствору растворъ ѣдкаго кали до щелочной реакціи и взбалтываютъ эѳиромъ. Въ эѳирный растворъ опускаютъ кусокъ пропускной бумаги; по испареніи эѳира ясно обнаружится запахъ коніина.

Сохраненіе. Анисъ сохраняется въ сухомъ мѣстѣ; порошокъ въ хорошо закупоренной банкѣ.

Примѣненіе. Анисъ употребляется какъ вѣтрогонное и отхаркивающее средство, въ сборахъ, въ видѣ тинктуры и спиртнаго раствора масла. Примѣненіе его въ видѣ пряности общеизвѣстно.

286. Fructus Aurantii immaturi.

Poma Aurantiorum immatura. Aurantia immatura. Незрѣлые померанцы. Unreife Pomeranzen. Orangettes immatures. Petits grains. Orange-pease.

Исторія. Въ южной Европѣ по всей вѣроятности уже давно въ употребленіи, примѣняются въ сѣверныхъ странахъ очевидно лишь съ конца 17 столѣтія.

Происхожденіе. Citrus vulgaris Risso, сем. Aurantiaceae, см. Cortex Aurantii Fructus, № 150.

Описаніе. По фармакопеѣ очертаніе плодовъ почти сферическое; величина ихъ отъ горошины до вишни; цвѣтъ сѣрый или сѣро-зеленоватый, съ матовою и какъ бы зернистою поверхностью. У верхняго полюса находится очень небольшой, нѣсколько выдающійся, круглый, углубленный въ центрѣ рубецъ; крупный же рубецъ нижняго полюса много больше и съ выпуклымъ краемъ, въ центрѣ котораго, на размоченномъ плодѣ, можно ясно отличить правильную выпуклую звѣздочку; число лучей послѣдней, отъ 8 до 10, соотвѣтствуетъ числу плодовыхъ гнѣздъ.

Рис. 219. Fructus Aurantii; (e) въ поперечномъ разрѣзѣ.

На поперечномъ разрѣзѣ въ плодовыхъ гнѣздахъ, раздѣленныхъ перепончатыми перегородками, видна въ каждомъ гнѣздѣ по два ряда сѣмянопочекъ, прикрѣпленныхъ къ центральному углу послѣда, и выходящія изъ периферическаго края и боковыхъ стѣнокъ бахромчатыя образованія или выступы (Emergentia). Эти послѣднія разростаются впослѣдствіи вмѣстѣ съ окружающею ихъ тканью, наполняютъ полость отдѣльныхъ плодниковъ и образуютъ въ зрѣломъ плодѣ сочную мякоть послѣдняго. (Рис. 219).

Надкожица покрыта кутикулою и снабжена многочисленными устьицами. Въ клѣткахъ паренхимы встрѣчаются кристаллы гесперидина и щавелевокислой извести.

Запахъ и вкусъ пріятно-ароматны, особенно въ наружномъ слоѣ, въ которомъ находится обильное количество горькаго вещества.

Составныя части Эѳирное масло, поступающее въ продажу подъ названіемъ „Essence de petit grain“ получается, по Flückiger'y, часто также изъ листьевъ и молодыхъ побѣговъ. Затѣмъ въ нихъ находится гесперидинъ, около 10%. Гесперидинъ $C_{22}H_{26}O_{12}$, принадлежащій къ глюкозидамъ, почти не растворяется въ холодной водѣ, растворяется въ 5000 ч. горячей воды, легче — въ разведенныхъ щелочахъ, не растворяется въ эѳирѣ, бензолѣ, хлороформѣ, ацетонѣ и сѣроуглеродѣ, трудно растворяется въ спиртѣ, легче — въ горячей уксусной кислотѣ. Плавится при 250 — 251°. Крѣпкая сѣрная кислота его окрашиваетъ при нагрѣваніи въ интенсивно-красный цвѣтъ. При сплавленіи съ ѣдкимъ кали онъ даетъ протокатеховую кислоту, при нагрѣваніи съ разведенными кислотами онъ распадается на глюкозу и гесперетинъ. По Tanret'y онъ находится въ растеніяхъ семейства померанцевыхъ растворенным въ аурантіамаринѣ. Затѣмъ въ незрѣлыхъ померанцахъ находится хлорофиллъ, лимонная кислота, яблочная кислота, камедь, фосфорнокислыя и сѣрнокислыя соли. Зола составляетъ 5,85%.

Примѣси и подмѣси. Часто оказываются примѣшанными къ померанцамъ незрѣлые плоды другихъ видовъ рода Citrus. Незрѣлыя лимоны узнаются болѣе продолговатою формою и сосочкообразнымъ придаткомъ на вершинѣ. Чернильные орѣшки могутъ попасть къ нимъ только по случайности.

Примѣненіе. Они представляютъ сильное возбуждающее для пищеварительныхъ органовъ. Изъ нихъ приготовляется спиртная настойка.

---

*287. Fructus Cannabis.

Semen Cannabis. Плоды конопли. Конопляное сѣмя. Hanfsamen. Fruits de Chanvre. Hemp-seed.

Происхожденіе. Cannabis sativa L. сем. Urticaceae, отдѣлъ Cannabineae. См. Herba Cannabis Indicae, № 323.

Описаніе по фармакопеѣ. Употребляются зрѣлые плоды—орѣшки (nuculae).

Орѣшки округленно-яйцеобразной формы, одногнѣздные, односѣмянные, нерастрескивающіеся, голые, двустворчатые, длиною до 5 mm., при 3—4 mm. поперечника. Шелуха тонкая, твердая, гладкая, блестящая, снаружи зеленовато-сѣрая, сѣтчато-жилистая, внутри бурая, удобно раздѣляющаяся на 2 створки. Сѣмя, выполняющая шелуху, снабжена тонкою, темно-зеленою оболочкою. Зародышъ бѣлый, мясисто-маслянистый. Слабый запахъ обнаруживается лишь при толченіи сѣмянъ съ водою; вкусъ сладковато-маслянистый.

Подъ микроскопомъ надкожица плода состоитъ изъ неправильно звѣздчатыхъ клѣтокъ; отростки этихъ клѣтокъ, съ закругленными верхушками, развиты значительно. За надкожицею слѣдуетъ тонкостѣнная паренхима, изъ 3—4 рядовъ вытянутыхъ тангентіально, очень мелкихъ клѣтокъ и пронизанная сосудистыми пучками (сѣтчато-жилистая наружная поверхность шелухи), состоящими главнымъ образомъ изъ спиральныхъ трахей. Затѣмъ слѣдуетъ въ наибо́льшемъ поперечникѣ плода слой крупныхъ, буро-зеленоватыхъ, обыкновенно радіально вытянутыхъ склеренхимныхъ клѣтокъ, также усаженныхъ многочисленными короткими отростками. За этою склеренхимою слѣдуетъ еще четвертый слой изъ очень мелкихъ, тангентіально вытянутыхъ, буроватыхъ клѣтокъ, прилежащихъ къ сѣмянной оболочкѣ (В. А. Тихомировъ. Руков. къ изученію Фармакогнозіи Т. I. стр. 623).

Сѣмянная оболочка (testa) отличается простымъ слоемъ радіально вытянутыхъ, очень толстостѣнныхъ клѣтокъ склеренхимы (палиссадной склеренхимы), покрытыхъ на поверхности округленными, вѣтвистыми, перепутанными между собою отростками. Въ радіально вытянутыхъ, тонкостѣнныхъ, полиэдрическихъ клѣткахъ сѣмянодолей находятся, рядомъ съ жиромъ, зерна алейрона и хорошо развитые кристаллоиды.

Составныя части. Конопляное сѣмя содержитъ какъ главную составную часть высыхающее жирное масло (отъ 25—35%), и около 22% бѣлковыхъ веществъ. Въ сѣмянодоли находятся 2,4% фосфорнокислыхъ солей.

Не слѣдуетъ употреблять старыхъ, прогорьклыхъ и пустыхъ плодовъ конопли.

Примѣненіе. Эмульсія и припарки изъ плодовъ конопли выходятъ постепенно изъ употребленія. Жирное масло употребляется какъ дешевая приправа къ постной пищѣ, затѣмъ и для приготовленія зеленаго мыла.

Передъ употребленіемъ плодовъ для эмульсіи, ихъ промываютъ водою.

---

288. Fructus Capsici.

Baccae Capsici. Piper Hispanicum s. Turcicum s. Indicum. Стручковый или турецкій перецъ. Spanischer oder türkischer Pfeffer. Poivre rouge. Corail des jardins. Piment enrage. Piment rouge. Poivre de Guinée ou d'Inde. Capsique. Guinea-pepper. Red pepper. Cayenne-pepper.

Исторія. Стручковый перецъ сталъ извѣстнымъ скоро послѣ открытія Америки, какъ продуктъ съ острова Hispaniola, и распространился быстро по Европѣ подъ названіями Piper hispanicum, calecuticum, brasilianum, indicum. Въ 1540 г. онъ культивируется уже въ Германіи.

Происхожденіе. Приведенныя фармакопеею производящія растенія Capsicum annuum L. и C. longum D. C. (A. Fingerhut), представляютъ собою два очень близкихъ вида богатаго разновидностями рода Capsicum, сем. Solanaceae. (Рис. 220).

Первоначальною родиною растенія слѣдуетъ считать тропическую Америку, теперь оба вида воздѣлываются въ теплой области Европы.

Рис. 220. Capsicum annuum L. (По Baillon'y.)

Capsicum annuum L. представляетъ однолѣтнее травянистое растеніе, около 0,5 метра вышиною, съ бѣлыми, одинокими, типичными для семейства Solanaceae цвѣтками, яйцевидно-заостренными, голыми, цѣльнокрайними листьями и въ большинствѣ случаевъ краснымъ, большимъ, коническимъ плодомъ — ягодою. Capsicum longum Fingerhut отличается отъ перваго лишь болѣе длинною формою плодовъ и считается многими авторами только разновидностью перваго.

Торговые сорта. Изъ многочисленныхъ культуръ стручковаго перца въ теплыхъ странахъ Америки, Азіи, Африки и Испаніи (около Aliacante), Турціи, Венгріи и Франціи имѣютъ значеніе для насъ, получающихъ все потребное намъ количество изъ Германіи, лишь культуры въ Сцегединѣ въ Венгріи и въ мѣстностяхъ около Nîmes и Grâsse во Франціи.

Сцегединскій товаръ считается самымъ лучшимъ, товаръ французскій получаетъ значеніе только тогда, когда урожай въ Венгріи недостаточенъ для удовлетворенія спроса.

Стручковый перецъ обыкновенно поступаетъ въ продажу завязанный нитками въ длинныя цѣпи; въ такомъ видѣ мелкіе огородники его сушатъ на солнцѣ.

Описаніе. Сушеный зрѣлый плодъ представляетъ, по фармакопеѣ, безсочную, гладкую, блестящую, тонко-перепончатую, конусообразную

ягоду (bacca), краснаго или желто-краснаго или буро-краснаго цвѣта, длиною отъ 5—10 cm., при 2—4 cm. поперечника. Нижній полюсъ плода снабженъ плоскою, 5—6-зубчатою, зеленовато-бурою чашечкою, переходящею у своего основанія въ расширенную плодоножку. Верхній полюсъ плода заостренный или яйцевидный. Самъ плодъ внутри полый и многосѣмянный, вверху одногнѣздный, съ тремя вдающимися внутрь послѣдами, внизу—трехгнѣздный. Многочисленныя сѣмена плоски, почковидны, желтоваты, отоло 5 mm. въ діаметрѣ. Запаха нѣтъ, вкусъ сильно вяжущій. При растираніи пыль вызываетъ сильное чиханіе. На кожѣ порошокъ причиняетъ красноту и жженіе.

Рис. 222. Свѣжій плодъ Capsici annui. $^1/_2$ ест. вел.

Рис. 223. Свѣжій плодъ Capsici annui разрѣзанный.

Рис. 221. Плодъ Capsici longi.

Рис. 224. Поперечный разрѣзъ сѣмени паприки. Увел. въ 160 разъ. (ep) Надкожица (брыжеечныя клѣтки); (p) паренхима; (E) эндоспермъ. (По Moeller'у.)

Плодовая стѣнка, толщиною около 0,25 mm., предварительно смоченная въ водѣ, раздѣляется на наружный кожистый и внутренній волокнисто-перепончатый, болѣе свѣтлый слой.

Составныя части. Дѣйствующее острое начало стручковаго перца, согласно современнымъ воззрѣніямъ, представляетъ кристаллизующійся капсаицинъ Thresh'a. Раньше употребляемыя опредѣленія дѣйствующаго начала, капсиколъ и капсицинъ, относятся къ нечистому веществу, содержащему капсаицинъ. Thresh получилъ изъ названныхъ веществъ 0,9% послѣдняго, что соотвѣтствуетъ 0,02% плода. Капсаицинъ имѣетъ формулу $C_9H_{11}O_2$. Онъ растворяется въ спиртѣ и эѳирѣ и постепенно улетучивается на воздухѣ. Рядомъ съ нимъ находится капсиковая краснота, представляющая собою смолистообразное вещество и жирное масло, особенно въ сѣменахъ, которые по Mayer и Molisch'у также не содержатъ капсаицина. При сжиганіи стручковаго перца слѣдуетъ быть осторожнымъ.

Капсаицинъ находится по Molisch'y (Grundriss einer Histochemie, стр. 56) исключительно въ извѣстныхъ частяхъ (железахъ) надкожицы перегородокъ.

Фальсификація и изслѣдованіе. Замѣненіе цѣльныхъ плодовъ другими невозможно. Плоды другихъ видовъ Capsicum, какъ C. fastigiatum и C. frutescens, имѣютъ въ длину лишь нѣсколько сантиметровъ. Изъ послѣднихъ состоитъ такъ наз. Кайенскій перецъ. Паприка представляетъ смѣсь порошковъ различныхъ видовъ Capsicum.

При покупкѣ порошкованнаго стручковаго перца часто получается не этотъ, а паприка.

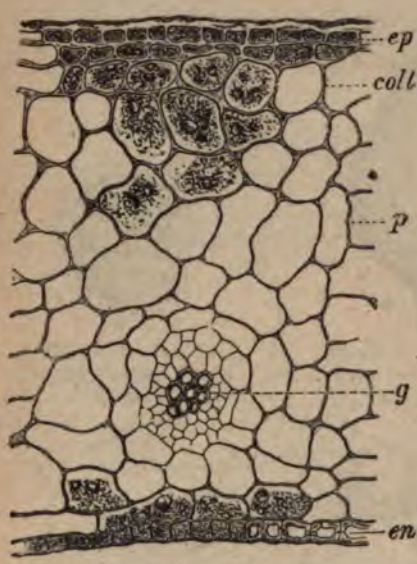


Рис. 225. Поперечный разрѣзъ плодовой оболочки тонкостѣнной разновидности Capsicum annuum. Увел. въ 160 разъ. (ep) Надкожица наружной стороны; (coll) наружный колленхиматическій слой паренхимы (p); (g) сосудистый пучекъ; (en) надкожица внутренней стороны. (По Moeller'y.)

Рис. 226. Сѣмянная оболочка паприки съ верхней стороны. Увел. въ 160 разъ. (ep) Брыжжеечныя клѣтки въ паренхимѣ (p). (По Moeller'y.)

Испытаніе стручковаго перца въ цѣльномъ видѣ можетъ ограничиваться установленіемъ тождества, согласно выше приведенному описанію, и опредѣленіемъ отсутствія плодовъ другихъ видовъ Capsicum, лишенныхъ остраго вкуса.

Значительно болѣе важнымъ является испытаніе продукта въ измельченномъ видѣ.

Для этого намачиваютъ немного порошка на предметномъ стеклышкѣ растворомъ ѣдкаго кали и разсматриваютъ подъ микроскопомъ при увеличеніи въ 200—300 разъ. Прежде всего бросаются въ глаза обломки надкожицы, въ видѣ неправильно-полиэдрическихъ клѣтокъ, стѣнки которыхъ снабжены многочисленными пористыми каналами, придающими стѣнкѣ видъ нити неправильныхъ четокъ (рис. 227). Другіе обломки ткани съ полигональными клѣтками происходятъ отъ надкожицы чашечки. Послѣдняя покрыта одиночными железистыми волосками, которые, впрочемъ, очень рѣдко оказываются въ порошкѣ, или же вмѣсто волосковъ, на наружныхъ стѣнкахъ клѣтокъ—рубцами, оставшимися послѣ отпаденія волосковъ. Очень часто встрѣ-

чаются остатки сѣмянной оболочки (рис. 226), рѣзко отличающіеся чрезвычайно извилистымъ видомъ клѣтокъ надкожицы отъ другихъ, относящихся сюда частей порошка.

Для болѣе яснаго представленія этого строенія является необходимымъ изученіе поперечнаго разрѣза (рис. 224). Здѣсь замѣчаются, прежде всего, сильно утолщенныя и своеобразно изогнутыя клѣтки надкожицы, названныя Moeller'омъ брыжеечными клѣтками (Gekrösezellen). Послѣднія являются со всевозможными неправильными очертаніями и придаютъ продольному разрѣзу надкожицы сѣмени выше упомянутый извилистый видъ.

Очень характернымъ является затѣмъ содержимое клѣтокъ надкожицы и слѣдующихъ за надкожицею слоевъ паренхимы, въ видѣ красныхъ или желтовато-красныхъ зеренъ или масляныхъ капель (рис. 225).

Подъ микроскопомъ эти капли сейчасъ же замѣчаются — или свободными или заключенными въ клѣтки. Съ іодомъ и хлористымъ цинкомъ онѣ окрашиваются (по Moeller'у) въ зеленый цвѣтъ, при чемъ въ каждомъ шарикѣ появляются черныя зернышки, которыя Moeller считаетъ за іодъ.

Описанныхъ здѣсь характерныхъ признаковъ достаточно для распознаванія Fructus Capsici. Но при этомъ слѣдуетъ еще обратить вниманіе на другія составныя части даннаго плода, чтобы не считать ихъ за постороннія примѣси.

Рис. 227. Ткань плодовой оболочки стручковаго перца. Увел. въ 160 разъ. (en) Надкожица внутренней стороны, отчасти склеротизирована (st); (ep) надкожица наружной стороны; (coll) колленхима. (По Moeller'у.)

Сюда относятся, во первыхъ, правильно полиэдрическія клѣтки бѣлка (рис. 224), и клѣтки паренхимы сѣмянной оболочки, не содержащія красящаго вещества, во вторыхъ, лубяныя волокна и паренхима древесины, снабженная порами, изъ плодоножки, затѣмъ сосуды. Послѣдніе происходятъ бо́льшею частію изъ плодоножки, но встрѣчаются также и въ сѣмяносцахъ и одиночно въ оболочкѣ плода.

Крахмалъ встрѣчается рѣдко и въ чрезвычайно мелкихъ зернышкахъ. Кристаллы отсутствуютъ совершенно.

При помощи описанныхъ признаковъ не трудно будетъ опредѣлить присутствіе въ порошкѣ постороннихъ растительныхъ веществъ. Moeller указываетъ преимущественно на жмыхи, миндальныя отруби, порошокъ дерева и куркуму, какъ на болѣе излюбленный матеріалъ для фальсификаціи порошка стручковаго перца. (Moeller, Microscopie der Nahrungs—und Genussmittel, стр. 244).

Для просвѣтленія препарата употребляется, какъ было указано, растворъ ѣдкаго кали. Впослѣдствіи можно прибавлять глицеринъ.

Для обезцвѣчиванія берутъ спиртъ. Если красные шарики, состоящіе изъ красящаго вещества, дѣлаютъ препаратъ непрозрачнымъ, то изслѣдуютъ подъ жирнымъ масломъ; порошокъ хлѣба и другихъ мучныхъ продуктовъ опредѣляется присутствіемъ крахмальныхъ зеренъ, значительно превосходящихъ величиною почти невидимыя зерна стручковаго перца, затѣмъ и болѣе сильною реакціею съ іодомъ. Порошокъ стручковаго перца не даетъ съ іодомъ синяго окрашиванія.

Примѣси минеральнаго происхожденія легко узнаются опредѣленіемъ количества золы, такъ какъ чистый порошокъ оставляетъ не болѣе 5 — 6% совершенно чистой бѣлой золы.

Порошокъ стручковаго перца долженъ имѣть желтовато-красный цвѣтъ. Интенсивный красный цвѣтъ продажнаго товара является подозрительнымъ.

Порошкованіе. Для полученія порошка, стручковый перецъ очищается отъ стебельковъ, изрѣзывается ножницами на кусочки, которые вмѣстѣ съ сѣменами толкутся съ горячею слизью трагакантной камеди, до образованія тѣста; послѣднее высушивается и превращается въ порошокъ.

Сохраненіе. Ради летучести остраго начала, стручковый перецъ хранится въ хорошо закупориваемыхъ жестяныхъ посудахъ. Порошокъ сохраняется въ стекляныхъ банкахъ.

Примѣненіе. Fructus Capsici употребляется въ видѣ спиртной настойки, какъ раздражающее кожу средство.

---

289. Fructus Cardamomi minoris.

Cardamomum minus s. Malabaricum. Capsulae s. Semen Cardamomi minoris. Кардамонъ. Kardamomen. Cardamomes. Cardamoms. Malabar-Cardamoms.

Исторія. Въ Индіи употребляется кардамонъ и другіе подобные плоды по всей вѣроятности уже давно. Но съ достовѣрностью нельзя сказать, пользовались ли греки и римляне нашимъ кардамономъ какъ пряностью, подъ названіемъ Kardamomum, Amomum, Amomis. Alexander Trallianus употреблялъ въ 5 столѣтіи по всей вѣроятности кардамонъ какъ лѣкарство. Masuvi (въ 9 столѣтіи) зналъ уже Заднюю Индію какъ производящую ихъ страну. Въ 1259 г. кардамонъ былъ извѣстенъ въ Кельнѣ. Garcia de Orta (въ 16 столѣтіи) различаетъ уже длинный цейлонскій кардамонъ отъ кардамона малабарскаго. Valerius Cordus перегонялъ уже до 1542 года масло кардамона.

Происхожденіе. Elettaria Cardamomum White et Matoni (Alpinia Cardamomum Roxb.), сем. Zingiberaceae, отдѣлъ Amomeae, съ ползучимъ, толщиною въ большой палецъ корневищемъ, изъ котораго выходятъ не вѣтвящіеся, вышиною въ 2 — 3 метра, листоносные побѣги. Цвѣточные стебли, стелящіеся горизонтально по землѣ, достигаютъ въ длину около 60 cm.; на нижнемъ концѣ они носятъ чешуйчатые листья, переходящіе къ окончанію стебля въ прилистники соцвѣтія, образующаго верхушечный колосъ. Чашечка зеленовато-бѣлая, губа (labellum) неявственно трехлопастная, бѣлая, средина испещрена расходящимися голубыми жилками. Изъ трубочки чашечки выдается цилиндрическій пыльникъ плодоносной тычинки, превышаемый заключеннымъ въ щели его головчатымъ рыльцемъ нитевиднаго столбика. Завязь обратно-яйцевидная (рис. 228). Растетъ въ сырыхъ лѣсахъ горной области Малабарскаго берега въ провинціяхъ Travancore, Madhura, Corbin, Malabar, Kanara. Кардамонъ здѣсь собирается съ дикорастущихъ растеній, но развитіе послѣднихъ часто поощряется вырубаніемъ лѣса и т. д., или растеніе размножается кусками корневища. Растенія даютъ урожай въ продолженіе 6 — 7 лѣтъ. Не смотря на то, что плоды одного колоса созрѣваютъ не одновременно, отрѣзываютъ цѣлыя соплодія и высушиваютъ ихъ сперва на солнцѣ, а затѣмъ надъ слабымъ огнемъ.—Индійскіе князья пользуются торговлею кардамономъ какъ монополіею, главнымъ мѣстомъ сбора считается гавань Aleppy; бо́льшая часть идетъ въ Бомбей, а отсюда въ Лондонъ и Гамбургъ; послѣдній, впрочемъ, получаетъ товаръ также непосредственно изъ Мадраса и изъ гаваней Малабарскаго берега.

Растущая въ гористыхъ лѣсахъ южнаго и средняго Цейлона разновидность (Elettaria major Smith) доставляетъ описываемый ниже цейлонскій кардамонъ; въ послѣднее же время воздѣлываютъ также и на Цейлонѣ выше описанное растеніе и получаютъ отъ него въ большомъ количествѣ маленькій круглый карда-

Рис. 228. Elettaria Cardamomum White et Maton. (A) Листъ съ язычкомъ (b); (B) цвѣточный побѣгъ, оба уменьшены; (C) цвѣтокъ ест. величины и (D) тоже, послѣ удаленія чашечки въ задней части прорѣзанный вдоль; (E, G) виды коробочки; (H) сѣмя съ кровелькомъ (a); (J) поперечный разрѣзъ сѣмени, увел. въ 8 разъ и (K) продольный разрѣзъ, увел. около 5 разъ; (p — периспермъ, em — зародышъ). (По Luerssen'y.)

монъ, одинаковаго достоинства съ малабарскимъ. Изъ Цейлона было вывезено въ 1881 г. 8000 kg., въ $1885/_{86}$ — 118,000 kg., въ $1886/_{87}$ — 160,500 kg.

Въ послѣднее время культивируютъ кардамонъ также и на островѣ Ямайка.

Описаніе по фармакопеѣ. Употребляются зрѣлые плоды малабарскаго кардамона съ заключающимися въ нихъ сѣменами. Коробочки эллиптически округло-трехгранныя, соломенно-желтоватаго цвѣта, тонкокожисты, длиною до 2 cm., въ поперечникѣ отъ 5—10 mm. Болѣе длинныя коробочки обыкновенно нѣсколько искривлены; у верхняго полюса коробочка оканчивается тупымъ носикомъ; у нижняго, также съуженнаго полюса, коробочка иногда снабжена ножкою. Въ поперечномъ разрѣзѣ коробочка 3-хъ гнѣздная и стѣнки гнѣздъ тонкоперепончатыя. Коробочки запаха и вкуса не имѣютъ.

Каждое гнѣздо содержитъ 6—8 двурядныхъ сѣмянъ, прилегающихъ одно къ другому своими плоскостями и выпадающихъ одною цѣльною массою, легко раздѣляющеюся на отдѣльныя сѣмена. Послѣднія красновато-бураго цвѣта, въ 3 mm. величиною, неправильно-многогранныя, мелко-морщинистыя. Внутренняя сторона имѣетъ продольную, едва замѣтную бороздку. Запахъ сѣмянъ пріятный, ароматный; вкусъ пряно-жгучій.

Коробочка содержитъ около 20 сѣмянъ, по 7 въ каждомъ гнѣздѣ. Маленькіе плоды часто содержатъ лишь 5—6 сѣмянъ. Плодъ состоитъ изъ 70% сѣмянъ и 30% шелухи. Въ живомъ плодѣ слизистая, сѣмянная кровелька (arillus) окружаетъ сѣмя въ сухомъ товарѣ въ видѣ тонкой безцвѣтной оболочки. На поперечномъ и продольномъ разрѣзахъ виденъ внутри бурой оболочки довольно объемистый бѣлый перисперм, менѣе объемистый эндоспермъ и въ послѣднемъ зародышъ, корешекъ котораго обращенъ къ полости перисперма.

Рис. 229. Поперечные разрѣзы (A) малабарскаго, (B) цейлонскаго кардамона. Увел. въ 160 разъ. (ar) Остатки кровельки; (o) наружный клѣточный слой, состоящій изъ клѣтокъ-мѣшковъ; (qu) поперечныя клѣтки; (p) паренхима, содержащая эфирное масло; (st) палиссадныя клѣтки; (e) перисперм. (По Moeller'y.)

Въ оболочкѣ плода видна на поперечномъ разрѣзѣ тонкостѣнная паренхима, состоящая изъ большихъ клѣтокъ, между которыми разсѣяны многочисленныя, небольшія клѣточки, содержащія желтую или красновато-бурую смолу. Эти смолистыя клѣтки являются характернымъ элементомъ оболочки плода и на нихъ обращаютъ вниманіе, если требуется опредѣлить, приготовленъ ли порошокъ кардамона изъ однихъ сѣмянъ или вмѣстѣ съ шелухою. Надкожица не имѣетъ волосковъ. Сѣмянная кровелька (Arillus) имѣетъ на первый взглядъ видъ прозрачной перепонки, безъ всякаго строенія, но при болѣе внимательномъ изслѣдованіи она оказывается состоящею изъ нѣжныхъ, очень длинныхъ вытянутыхъ въ трубку клѣтокъ, содержащихъ капельки, сильно преломляющія свѣтъ, и зернышки алейрона. Затѣмъ она содержитъ друзы щавелевокислой извести, расположенныя отдѣльно или длинными рядами. Твердая сѣмянная оболочка дѣлается мягкою въ водѣ въ продолженіе нѣсколько часовъ. Въ ней видны слѣдующіе 4 слоя: 1) рядъ наружныхъ клѣтокъ, соотвѣтствующихъ кожицѣ, квадратныхъ, съ широкою полостью и прозрачными стѣнками; на продольныхъ разрѣзахъ онѣ являются продолговатыми и радіально-вытянутыми (рис. 229 A. o); 2) бурокрасный слой, съ неясно выраженными на поперечномъ разрѣзѣ клѣтками, лежащими поперекъ клѣтокъ слоя подъ 1), (qu); 3) рядъ тонкостѣнныхъ, без-

шихъ, четыреугольныхъ, выполненныхъ эѳирнымъ масломъ клѣтокъ (p); 4) палиссадный слой изъ сильно сдавленныхъ, на столько утолщенныхъ клѣтокъ, что полость замѣчается только у верхняго полюса (st). Это по Moeller'y. В. А. Тихомировъ (Руководство къ изученію Фармакогнозіи Томъ I стр. 596) находитъ здѣсь слѣдующія неточности: во-первыхъ отрицается существованіе въ зрѣломъ сѣмени самостоятельнаго ряда клѣтокъ въ такомъ видѣ, какъ они описаны у Moeller'a подъ 2) и отмѣчены на рисункѣ буквою (qu). Эту полосу можно скорѣе принять за утолщенную стѣнку двухъ прилегающихъ рядовъ клѣтокъ. Затѣмъ описывается слой клѣтокъ, находящійся между третьимъ и четвертымъ слоями Moeller'a, незамѣченный послѣднимъ. Слой этотъ, состоящій изъ мелкихъ, сильно сдавленныхъ клѣтокъ, вообще легко можетъ быть просмотрѣнъ при недостаточномъ вниманіи, такъ какъ онъ мѣстами развитъ крайне слабо, но въ каждомъ сѣмени встрѣчаются участки, гдѣ присутствіе его, такъ сказать, само бросается въ глаза.— Клѣтки перисперма плотно наполнены чрезвычайно мелкими, крахмальными зернышками, соединенными обыкновенно въ отдѣльныхъ клѣткахъ въ одинъ комокъ, затѣмъ онѣ содержатъ еще щавелевокислую известь. Клѣтки эндосперма содержатъ масло и многочисленныя зерна алейрона, по Lüdtke величиною въ 2—6 μ, съ мелкозернистою поверхностью, каждое изъ нихъ содержитъ рядомъ съ однимъ большимъ, нѣсколько мелкихъ глобоидовъ. Для опредѣленія присутствія кардамона въ смѣсяхъ имѣютъ значеніе крахмальныя зерна перисперма и палиссадныя клѣтки сѣмянной оболочки. (См. Moeller. Mikroscopie d. Nahrungs-und. Genussmittel.). (Рис. 230.)

Рис. 230. Элементы ткани малабарскаго кардамона. Увел. въ 160 разъ. (o) Крайній клѣточный слой; (qu) поперечныя клѣтки; (p) клѣтки-вмѣстилища эѳирнаго масла; (st) палиссадныя клѣтки; (e) периспермъ наполненный крахмаломъ; (am) отдѣльные комки крахмала. (По Moeller'y.)

Торговые сорта. 1) Малабарскій кардамонъ, оффициальный, описанный выше сортъ. Одинаковаго съ нимъ достоинства является также упомянутый уже культивированный цейлонскій кардамонъ. Одинъ сортъ малабарскаго товара состоитъ изъ отборныхъ плодовъ, величиною въ горошину, содержащихъ чрезвычайно ароматныя сѣмена. Малабарскій товаръ поступаетъ въ торговлю въ ящикахъ, вѣсомъ отъ 75—100 kg., цейлонскій товаръ въ ящикахъ отъ 20—40 kg.,

2) Цейлонскій или длинный кардамонъ, Cardamomum Ceylanicum s. longum) (См. выше). Длиною до 4 cm., толщиною около 1 cm., немного согнутый, грязновато-сѣробурый. Сѣмена вдвое длиннѣе, чѣмъ у малабарскаго товара, темнѣе, каждое изъ 3 гнѣздъ содержитъ около 20 сѣмянъ. Вкусъ менѣе тонокъ и болѣе рѣзокъ чѣмъ у малабарскаго товара.

Такъ какъ послѣднимъ сортомъ часто пользуются для подмѣшиванія къ порошку перваго сорта, то считаемъ умѣстнымъ, указывать здѣсь вкратцѣ на нѣкоторыя различія. Надкожица оболочки плода снабжена мелкими одноклѣточными во-

(въ эндоспермѣ), немного дубильнаго вещества, смолы, воска. Зола составляетъ по Warnecke 5,27%

Примѣси и подмѣси. Тминъ долженъ быть зрѣлымъ, тяжеловѣснымъ, имѣть пріятный запахъ и вкусъ. Не долженъ содержать обильнаго количества стебельковъ и пыли, отъ которыхъ онъ отсѣивается.

Тминъ можетъ быть смѣшанъ съ похожими на видъ плодами Aegopodium Podragaria L., но послѣдніе темнѣе и не имѣютъ масляныхъ каналовъ.

Иногда можетъ встрѣчаться въ хорошемъ товарѣ примѣсь тмина, лишеннаго эѳирнаго масла. Эта фальсификація узнается отсутствіемъ запаха и вкуса, но еще точнѣе опредѣленіемъ экстракта; хорошій тминъ даетъ среднимъ числомъ 15% сухаго экстракта.

Примѣненіе. Иногда какъ stimulans и для улучшенія вкуса другихъ лѣкарствъ, чаще всего въ ветеринарной медицинѣ. Употребляется очень часто и теперь какъ пряность. Римскій тминъ, Fructus Cumini представляетъ похожіе на нашъ тминъ плоды, растущаго въ Египтѣ, но культивированнаго во всѣхъ прилегающихъ къ Средиземному морю странахъ, растенія Cuminum Cyminum L. Они содержатъ 0,4% эѳирнаго и 8% жирнаго масла.

---

291. Fructus Colocynthidis.

Колоцинтъ. Колокинтъ. Горькая тыква. Koloquinthen. Coloquinte. Colocynth.

Исторія. Колоцинты извѣстны съ древнѣйшихъ временъ. Въ Ветхомъ Завѣтѣ упоминается о нихъ въ книгѣ Царствъ. Плиній и Діоскоридъ были съ ними знакомы и черезъ арабскихъ врачей они стали извѣстными въ Европѣ, подъ названіемъ el Handal. Раньше они культивировались въ Германіи для лѣчебныхъ цѣлей.

Происхожденіе. Citrullus Colocynthis Schrader (Cucumis Colocynthis L.) (рис. 232) представляетъ собою ползучее растеніе, принадлежащее къ сем. Cucurbitaceae. Оно однодомное, съ желтоватыми, одиночными цвѣтками, глубоко 5 — 3 лопастными листьями и волосистымъ, снабженнымъ усиками, стеблемъ. Плодъ представляетъ многосѣмянную, большую, шаровидную, желтую ягоду.

Родина растенія простирается отъ сѣверо-западной Индіи (Коромандель), черезъ Сирію, сѣверную Африку, Сенегамбію, южную Аравію. Въ южной Испаніи и Португаліи оно культивируется и мѣстами встрѣчается даже въ одичаломъ состояніи. Оно представляетъ настоящее степное растеніе.

Описаніе. Употребляются зрѣлые, цѣльные плоды, очищенные отъ наружной желтой, тонкой кожицы.

По фармакопеѣ плоды шарообразны, бѣлы, весьма легки, кожисты, отъ 5—8 cm. въ поперечникѣ. Вся внутренняя, легковѣсная, сухая, зубчатая, бѣловатая масса содержитъ въ себѣ многочисленныя, желтовато-бурыя, твердыя сѣмена и состоитъ изъ 3 послѣдовъ, не сростающихся между собою въ центрѣ, такъ что между ними остаются 3 болѣе или менѣе широкія щели, расходящіяся лучами изъ центра. Сѣмена яйцевидныя, гладкія, длиною около 7, шириною около 4 mm. Запаха нѣтъ; вкусъ плодовъ и зародыша сѣмени очень горькій.

На поперечномъ разрѣзѣ зрѣлаго, сухаго плода прежде всего замѣчаются три широкія щели, раздѣляющія плодъ на 3 части (рис. 233), представляющія плодолистики первоначально 3-гнѣздной завязи. Прикрѣпленные къ плодолистикамъ послѣды являются въ свѣжемъ плодѣ сросшими между собою. Въ очищенномъ отъ

290. Fructus Carvi.

Semen Carvi s. Cari s. Cumini pratensis. Плоды тмина. Kümmel. Garbe. Sémenses de carvi. Cumin de près. Caraway.

Исторія. Родовое названіе растенія Carum, у Плинія Careum, послѣдній производитъ отъ провинціи Кагіа въ Малой Азіи; видовое названіе Carvi происходитъ отъ арабскаго Karavya. — Плоды употребляются издавна какъ лѣкарство и больше еще какъ пряность.

Происхожденіе. Carum Carvi L., сем. Umbelliferae—Orthospermae, группа Ammieae, представляетъ собою 2 лѣтнее растеніе, съ вѣтвистымъ въ нижней части, прямымъ, гладкимъ, полымъ, бороздчатымъ стеблемъ, достигающимъ до 1 метра вышиною. Голые листья троекратно перисты, мелко-зубчатыя лопасти оканчиваются линейно-ланцетовидно. Бѣлые, иногда розоватые цвѣтки составляютъ сложные зонтики. Растетъ на лугахъ и по дорожкамъ въ бо́льшей части стараго свѣта, за исключеніемъ Китая и Японіи; культивируется въ Голландіи, средней Россіи (въ Орловской, Тульской губ., Прибалтійскомъ краѣ), Англіи и Германіи.

Описаніе. Употребляются зрѣлые, сушеные плоды. Они представляютъ, по фармакопеѣ, двусѣмянки, продолговато-яйцевидныя, съ боковъ сжатыя, со спинки выпуклыя, у верхушки съуженныя, длиною отъ 3—5 mm., при поперечникѣ въ 1—2 mm.; цвѣта сѣро-бураго. Плоды состоятъ изъ 2 узкихъ, легко отдѣляемыхъ, утонченныхъ, искривленныхъ сѣмянокъ, на которыхъ находится 5 (иногда по 4) нитевидныхъ, тупыхъ первичныхъ, свѣтло-желтоватыхъ ребрышекъ, рѣзко выдающихся на темномъ фонѣ ложбинокъ. Плоды тмина въ бо́льшей части представляются уже распадшимися на отдѣльные мерикарпіи, которые серповидно изогнуты по всей продольной оси, такъ что сторона спайки представляется вогнутою. Запахъ тмина ароматный, весьма характерный; вкусъ пряный.

На поперечномъ разрѣзѣ видно, что каждая сѣмянка содержитъ между двумя ребрышками по одному (всего 4) крупному, эллиптическому масляному каналу, два такихъ же канала лежатъ и по внутренней сторонѣ мерикарпій. Бѣлокъ на спайной сторонѣ слегка выпуклый по срединѣ (рис. 231). Если, что иногда встрѣчается, одна изъ половинокъ содержитъ вмѣсто 5 первичныхъ ребрышекъ только 4, то въ наружной плодовой стѣнкѣ найдутся только 3 масляныхъ канала, а сама сѣмянка является четыреугольною.

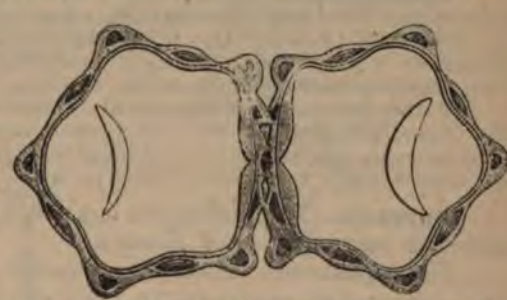


Рис. 231. Поперечный разрѣзъ сѣмени тмина.

Составныя части. Главную составную часть представляетъ находящееся въ масляныхъ каналахъ эѳирное масло; культивированный нѣмецкій тминъ содержитъ 4%, голландскій 5,5%, прусскій 5%, моравскій 5%, дикій нѣмецкій 6—7%, дикій норвежскій 6—6,5%, дикій русскій 3% (Schimmel и С°). Расположенная къ сѣверу и болѣе высокая мѣстность является болѣе выгодною относительно количества масла (см. Oleum Carvi). Затѣмъ плоды содержатъ по Hager'у 7% жирнаго масла

Эти два сорта не допускаются къ употребленію нашею фармакопеею, которая требуетъ такъ наз. египетскіе колоцинты, слывшіе раньше за очень хорошіе и поступающіе въ торговлю черезъ Александрію. Теперь вывозъ изъ Египта почти совсѣмъ прекратился, такъ что по неволѣ приходится пользоваться двумя выше упомянутыми сортами.

Персидскіе колоцинты поступаютъ въ послѣднее время въ торговлю въ прессованномъ видѣ.

Составныя части. Дѣйствующее начало представляетъ горькое вещество, колоцинтинъ. Онъ является въ видѣ желтаго порошка, растворимаго въ водѣ и спиртѣ, съ формулою $C_{38}H_{34}O_{22}$, находящагося въ мякоти плода въ количествѣ около 0,6%, а въ сѣменахъ лишь въ самомъ незначительномъ количествѣ. Затѣмъ колоцинты содержатъ горькую смолу. Рядомъ съ названными Walz нашелъ еще вещество колоцинтидинъ.

Рис. 233. Поперечный разрѣзъ колоцинта.

Сѣмена содержатъ около 16% жирнаго масла и 6% бѣлка.

Подмѣси. Подмѣси встрѣчаются въ общемъ рѣдко, но иногда попадаются плоды другихъ растеній изъ сем. Cucurbitaceae, такъ по Flückiger'y и Hanbury плоды Cucumis trigonus Rockl и Cucumis Hardwickii, затѣмъ плоды Luffa purgans и L. drastica, такъ наз. Hill colocynth. Helbing'y попались на Лондонскомъ рынкѣ маленькіе, шаровидные, 4 — 5 cm. въ поперечникѣ и большіе, сѣрые или блѣдно желтоватые плоды, но лишенные мякоти, которые предлагались какъ колоцинты.

Pfaff нашелъ плоды съ овальными возвышеніями на оболочкѣ. Наконецъ и были замѣчены между ними 8 гнѣздные горькіе плоды. Обращая вниманіе на горькій вкусъ, бѣлый цвѣтъ, кажущуюся 6-гнѣздность и гладкіе остатки желтой оболочки, грубыя фальсификаціи легко станутъ замѣтными.

Сохраненіе и порошкованіе. Въ препаратахъ колоцинта, принятыхъ фармакопею, употребляется одна мякоть, освобожденная отъ сѣмянъ, лишенныхъ почти всякаго дѣйствія и составляющихъ около 60% вѣса плода. — Для превращенія въ порошокъ, по фармакопеѣ одинъ наплодникъ только изрѣзывается на кусочки, послѣ чего на 4 части послѣднихъ берется 1 часть порошка аравійской камеди и небольшое количество горячей воды, смѣсь толчется въ массу, которая высушивается (при 40—50°) и превращается въ порошокъ. Этотъ желтоватый порошокъ, Colocynthis praeparata, Trochisci Alhandal, очень гигроскопиченъ и сохраняется въ хорошо закупоренныхъ стекляныхъ банкахъ съ предосторожностью (списокъ Б.).

Примѣненіе. Колоцинты употребляются какъ сильное слабительное, Въ количествѣ 1 g. они уже могутъ явиться опасными. Обыкновенно даютъ по 0,05 — 0,2 g. нѣсколько разъ въ день. Наша фармакопея предписываетъ

Высшій однократный пріемъ въ 3 грана = 0,18 g.
Высшій суточный пріемъ въ 15 гранъ = 0,93 g.

наружной кожицы и высушенномъ продажномъ товарѣ они растрескиваются, стягиваясь, и образуютъ такимъ образомъ упомянутыя три щели. Плодъ представляется теперь на первый взглядъ ложно-шести-гнѣзднымъ.

Окончанія послѣдовъ согнуты въ видѣ якоря къ настоящимъ первоначально перегородкамъ и несутъ многочисленныя сѣмена, расположенныя вертикальными рядами.

Торговые сорта. Колоцинты привозятся къ намъ частью изъ Марокко черезъ Могадоръ, частью изъ Сиріи черезъ Трiэстъ и Лондонъ, затѣмъ изъ Испаніи черезъ Францію.

Рис. 232. Часть плодоноснаго главнаго побѣга Citrullus Colocynthis Schrader. (По Baillon'y.)

Сирійскіе колоцинты, Colocynthides Syriacae большіе и содержатъ меньше сѣмянъ, нежели маленькіе испанскіе. По этому они въ торговлѣ цѣнятся выше. Этотъ сортъ встрѣчается также вмѣстѣ со своею желтою кожицею.

Кипрскіе Колоцинты, Colocynthides Cypricae меньше, около 4 cm. въ поперечникѣ, содержатъ до 75% сѣмянъ и, въ виду этого, считаются плохимъ сортомъ.

рый или бурый цвѣтъ и поверхность дѣлается морщинистою. Тогда они имѣютъ видъ почти сферическихъ шариковъ, съ короткимъ заостреніемъ у верхняго полюса, тогда какъ нижній переходитъ въ расширенную, цилиндрическую ножку, имѣющую толщину около 1 mm. Діаметръ сухаго плода около 5 mm.; длина плодоножки до 6 mm. Твердый, хрупкій надплодникъ имѣетъ въ толщину около 0,5 mm. и заключаетъ въ себѣ въ большинствѣ случаевъ неразвитое, морщиноватое сѣмя, приросшее со своимъ основаніемъ къ внутренней части надплодника. Если сѣмя развито, то замѣчается въ верхней части перисперма болѣе мелкій, свѣтлый эндоспермъ съ зародышомъ. Въ продажномъ товарѣ сѣмя является засохшимъ въ одну черную, безформенную массу.

Подъ надкожицею находится бо́льшею частію однорядный слой мелкихъ каменистыхъ клѣтокъ. Тонкостѣнный межплодникъ содержитъ крахмалъ, масло и мѣстами кристаллики (кубебинъ), затѣмъ въ отдѣльныхъ, болѣе обширныхъ клѣткахъ эѳирное масло. Нутреплодникъ (костянка) состоитъ изъ большихъ, сильно утолщенныхъ, порозныхъ каменистыхъ клѣтокъ. Клѣтки, образующія оболочку сѣмени, являются сильно морщиноватыми. Въ ткани сѣмени находится крахмалъ, затѣмъ небольшіе кристаллики и масло въ обширныхъ клѣткахъ (рис. 235).

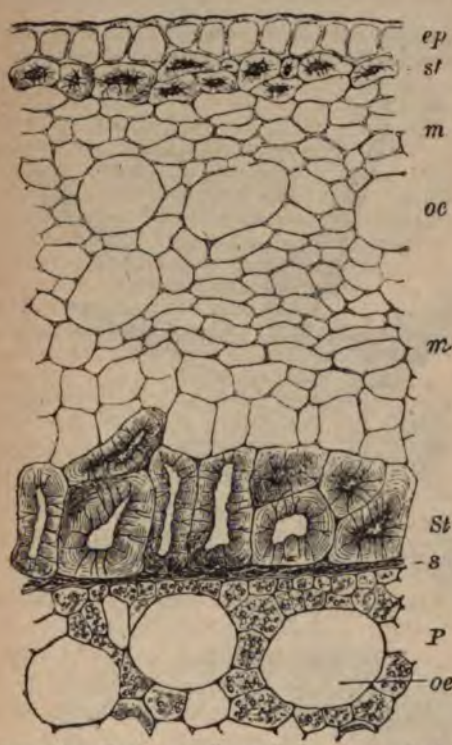


Рис. 235. Поперечный разрѣзъ кубебы: (ep) надкожица плодовой оболочки; (st) наружный; (St) внутренній слой каменистыхъ клѣтокъ; (m) мезокарпій съ масляными ходами (oe); (s) сѣмяная оболочка; (P) периспермъ съ масляными ходами (oe). (По Moeller'y.)

Запахъ кубебы ароматный; вкусъ пряный и горьковатый.

Составныя части. Кубебы содержатъ 12—16% эѳирнаго масла, кубебенъ, уд. в. 0,918 при 15°. По E. Schmidt'y это масло состоитъ изъ двухъ углеводородовъ, формулы $C_{15}H_{24}$, изъ которыхъ одинъ, легкое кубебовое масло, переходитъ первымъ при перегонкѣ съ водяными парами; оно жидкое, съ точкою кипѣнія при 220°, уд. вѣсъ 0,915. Другой изъ углеводородовъ, тяжелое кубебовое масло, гуще, кипитъ при 250°; уд. вѣсъ = 0,937. Оба даютъ съ эѳиромъ прозрачные растворы, также съ бензоломъ, сѣроуглеродомъ, хлороформомъ, летучими и жирными маслами, съ 27 ч. обыкновеннаго и 18 ч. безводнаго спирта.

Если пропускать просушенный хлористоводородный газъ въ кубебовое масло, то послѣднее медленно застываетъ въ кристаллическую массу, въ видѣ безцвѣтныхъ, длинныхъ призмъ. Формула: $C_{15}H_{24}\,2\,H\,Cl$. Кристаллы эти не имѣютъ запаха и вкуса и отличаются нейтральною реакціею. Уд. вѣсъ 0,801. Точка плавленія 120—125°.— Съ пятибромистымъ іодомъ происходитъ очень сильная реакція при сильномъ шипѣніи и брызганіи. Масло принимаетъ при этомъ темно-зеленый цвѣтъ. Подобная же реакція является при прибавленіи къ кубебовому маслу іода. При смѣшиваніи раствора кубебоваго масла въ равномъ количествѣ сѣроуглерода съ охлажденною смѣсью равныхъ частей крѣпкой азотной и сѣрной кислотъ, получается голубое окрашиваніе. Крѣпкая сѣрная кислота окрашиваетъ масло сперва въ зеленовато-желтый, затѣмъ въ оранжевый и буро-красный,

292. Fructus Cubebae.

Drupae s. Baccae Cubebae. Piper caudatum. Кубеба. Kubeben. Cubèbes. Poivre à queue. Cubebs.

Исторія. Самыя раннія вѣрныя свѣдѣнія о кубебахъ мы имѣемъ отъ арабовъ, называвшихъ ихъ „Kababah“; Masudi (въ 10 столѣтій) было извѣстно, что онѣ получаются съ острова Явы. Святая Гильдегарда (въ 13 столѣтіи) знала ихъ какъ „Cubebo“. Кустарникъ опредѣленъ въ 1781 году младшимъ Linné. Рядомъ съ примѣненіемъ кубебъ въ видѣ лѣкарства онѣ пользовались извѣстною славою какъ пряность, что навѣрное не мало содѣйствовало ихъ распространенію. Въ началѣ 19 столѣтія онѣ были совершенно забыты и англійскіе врачи познакомились съ ними вновь на Явѣ.—Кубебинъ приготовили впервые Soubeiran и Capitaine въ 1839 г.

Происхожденіе. Cubeba officinalis Miquel (Piper Cubeba L. fil.) сем. Piperaceae, представляетъ ползучій деревянистый кустарникъ, достигающій до 6 m. вышиною, съ дихотомно раздѣленными вѣтвями, снабженными на вздутыхъ стеблевыхъ колѣнахъ коротко-черешчатыми, кожистыми, косвенно сердцевидными у основанія, голыми листьями. Цвѣтки двудомные. Мужскія растенія отличаются тонкими и длинными цилиндрическими сережками, состоящими изъ расположенныхъ тѣсными спиралями цвѣтоносныхъ чешуекъ, на внутренней сторонѣ которыхъ сидятъ по 2—3 тычинки. Болѣе толстые и короткіе колосья или сережки женскихъ цвѣтковъ несутъ голыя завязи въ углахъ яйцевидныхъ, зеленыхъ прицвѣтниковъ (рис. 234).

Рис. 234. Piper Cubeba L. fil. (По Baillon'y.)

Родиною растенія является навѣрное Ява, а можетъ быть и Суматра и Борнэо. Его сажаютъ охотно въ кофейныхъ плантаціяхъ, гдѣ оно вьется по деревьямъ, назначеннымъ для затѣненія кофейныхъ кустарниковъ. Оно разводится на Явѣ въ восточной части острова, къ югу, въ резиденціяхъ (губерніяхъ) Bagelen и Banjoemaas, на сѣверѣ около Soebang и Krawang, на юго-западѣ въ резиденціи Bantam и въ южной части Суматры. Въ послѣднее время растеніе разводится также на Антильскихъ островахъ.

Описаніе. Употребляются не вполнѣ созрѣвшіе, сушеные плоды (Drupae) кустарника. Въ свѣжемъ видѣ плоды эти являются гладкими, около 5 mm. въ діаметрѣ. При высушиваніи они принимаютъ темно-сѣ-

Daphne Mezereum L., Semina Coccognidii. Примѣсь довольно невѣроятна, такъ какъ встрѣчаются слишкомъ рѣдко.

Evodia rutaecarpa (Rutaceae). Плоды встрѣчаются какъ японскія кубебы (Goschuyn). На поперечномъ разрѣзѣ 5-гнѣздные.

Daphnidium Cubeba N. ab E. (Lauraceae). Плоды содержатъ сѣмена съ 2 маслянистыми сѣмянодолями. Непріятныя побочныя явленія (рвота, поносъ и лихорадка), замѣченныя при употребленіи кубебъ, объясняются присутствіемъ этихъ плодовъ. Они содержатъ 24,2% жира. (Pharm. Journ. and trans. 1885, 1886).

Myrtus Pimenta L. Извѣстный „англійскій перецъ". Обыкновенно больше кубебъ, безъ ножекъ, съ оставшеюся чашечкою, 1—2 сѣмянный, не сѣтчато-морщинистый.

Rhamnus cathartica L. Плоды съ легко отдѣляющеюся ножкою, съ 4 сѣменами.

Рис. 236. Плоды Myrtus Pimenta L. (b) вертикальный разрѣзъ 2-сѣмяннаго плода; (c) поперечный разрѣзъ односѣмяннаго плода.

Рис. 237. Плоды Mezereum; (b) вертикально разрѣзаны.

Рис. 238. (a) Кубеба; (b) въ продольномъ; (c) въ поперечномъ разрѣзѣ.

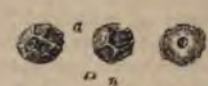


Рис. 239. Плоды Piper nigrum L. (b) поперечный разрѣзъ.

Рис. 240. Плодъ Rhamnus cathartica L.

Затѣмъ были замѣчены какъ примѣсь имѣющіе запахъ лимона плоды растенія, принадлежащаго къ сем. Xanthoxylaceae.

Между тѣмъ, какъ не очень затруднительно констатировать, состоитъ ли купленная партія изъ однихъ кубебъ, или находятся въ ней посторонніе плоды, при полученіи порошка задача эта является гораздо болѣе трудною, тѣмъ болѣе, что почти всѣ подмѣси состоятъ изъ плодовъ, принадлежащихъ также къ сем. Piperaceae и поэтому мало отличаются въ строеніи отъ кубебъ. Въ виду этого слѣдуетъ произвести порошкованіе кубебъ въ собственной лабораторіи.

Порошокъ настоящихъ кубебъ даетъ тинктуру, принимающую съ крѣпкою сѣрною кислотою темно-фіолетовое окрашиваніе, которое при разбавленіи водою переходитъ въ опалесцирующее темно-синее. Тинктура изъ ядовитыхъ плодовъ Daphnidium даетъ при тѣхъ же условіяхъ красно-бурое окрашиваніе и грязновато-желтую опалесценцію, между тѣмъ, какъ при смѣшиваніи съ водою получается лишь слабое синее, рядомъ съ явно зеленымъ окрашиваніемъ.

Сохраненіе. Кубебы сохраняются въ стеклянныхъ или жестяныхъ сосудахъ въ сухомъ мѣстѣ.

Порошкованіе кубебъ является работою довольно затруднительною, вслѣдствіе содержанія въ нихъ жирнаго масла и смолистыхъ веществъ. Совершенно достаточнымъ оказывается, превратить ихъ въ не очень мелкій порошокъ, при чемъ еще требуется протираніе ихъ сквозь сито руками. Старый, залежалый товаръ превращается въ порошокъ значительно легче, но подобный порошокъ не можетъ служить для медицинскихъ цѣлей. Высушиваніе кубебъ передъ порошкованіемъ при температурѣ, превышающей среднюю, также не можетъ быть рекомендовано. Впрочемъ, порошокъ приготовляется только въ небольшомъ запасѣ, такъ какъ въ немъ эѳирное масло скоро превращается въ смолу.

Примѣненіе. Кубебы дѣйствуютъ какъ stimulans, anticatarrhale и antiblennorrhagicum. Противный вкусъ и раздражающее дѣйствіе на слизистую оболочку желудка часто вызываютъ тошноту, рвоту, рѣзь въ желудкѣ, поносъ, иногда даже лихорадку и сыпь, но здѣсь является вопросъ, не имѣютъ ли эти явленія причиною, по крайней мѣрѣ въ нѣкоторой части, присутствіе другихъ плодовъ (см. подмѣси). Dosis 1,5—3,0—4,0 g. 3—4 раза въ день. Изъ составныхъ частей кубебинъ оказывается безъ дѣйствія, о дѣйствіи кубебоваго масла мнѣнія расходятся, въ мочѣ оно появляется не въ первоначальномъ видѣ, а въ состояніи смолы. Наиболѣе дѣйствующею частью является кубебовая кислота, вызывающая у здоровыхъ частую отрыжку, вѣтры, чувство теплоты, незначительное усиленіе дѣятельности пульса и повышеніе температуры тѣла, значительно усиленное выдѣленіе мочевой кислоты въ мочѣ, выпущенной при сильномъ жиленіи. Оно встрѣчается, хотя только въ незначительномъ количествѣ въ мочѣ и въ экскрементахъ.

Кубеба принимается въ видѣ порошка, въ пилюляхъ и въ видѣ эѳирнаго экстракта.

---

293. Fructus Feniculi.

Semen Feniculi s. Foeniculi. Волошскій укропъ. Укропное сѣмя. Fenchel. Fruits ou semences de fenouil. Fennel-fruits.

Исторія. Извѣстный въ древнія времена подъ названіемъ Marathron, укропъ приводится въ Capitulare de villis Карла Великаго въ 812 году, между растеніями, предписанными для воздѣлыванія. Раньше его чаще примѣняли, чѣмъ анисъ.

Происхожденіе. Feniculum officinale Allione (Foeniculum capillaceum Gilibert, F. vulgare Gärtner, Anethum Feniculum L.), сем. Umbelliferae — Orthospermeae, группа Seselineae, представляетъ 1—2 или даже многолѣтнее растеніе, съ круглымъ, вѣтвистымъ въ верхней части, полымъ стеблемъ, съ продольными бороздками, вышиною въ 1—2 метра. Висячіе листья являются 3 или многократно лопастными, лопасти линейны, заострены. Соцвѣтіе въ видѣ сложныхъ зонтиковъ, съ мелкими желтыми цвѣтками, безъ прицвѣтниковъ и чашечки. Растетъ въ передней Азіи, отъ Кавказа до Абиссиніи, по всей набережной Средиземнаго моря до Марокко, вѣроятно также черезъ Францію до южной Англіи. Культивируется въ сѣверномъ Китаѣ, Индіи, Галиціи, Италіи, Франціи (Nimes), Германіи, въ южной Россіи.

Описаніе по фармакопеѣ. Употребляются зрѣлые, сушеные плоды растенія. — Двусѣмянка продолговатая, длиною до 8 mm., шириною до 3 mm., зеленовато-бурая, голая, увѣнчанная надпестичнымъ дискомъ, легко распадается на 2 сѣмянки, висящія на раздѣленномъ до самаго основанія карпофорѣ. На каждой сѣмянкѣ находится по 5 равныхъ, болѣе свѣтлыхъ, сильно выдающихся ребрышекъ, изъ которыхъ наиболѣе развиты краевыя. Наружная сторона сѣмянокъ выпукла, внутрен-

ная плоска. Между ребрышками замѣтны масляные каналы. Запахъ ароматный, вкусъ сладковато-пряный. (Рис. 241—243).

Каждое ребрышко плода содержитъ по сосудистому пучку; ограничивающая послѣдній со внутренней стороны паренхима содержитъ крупныя, свѣтчато-утолщенныя клѣтки, представляющія наиболѣе характерный матеріалъ для распознаванія укропа въ измельченномъ состояніи. Развитіе этихъ клѣтокъ бываетъ различное, въ различныхъ сортахъ товара: въ галиційскомъ и нѣмецкомъ укропѣ встрѣчаются лишь нѣсколько клѣтокъ, утолщенныхъ въ выше описанномъ видѣ, непосредственно близъ самихъ сосудистыхъ пучковъ, между тѣмъ какъ въ римскомъ и македонскомъ укропѣ весь средній слой плодовой стѣнки состоитъ изъ такихъ свѣтчато-утолщенныхъ клѣтокъ. Масляные каналы ограничены сильно сдавленнымъ, одиночнымъ рядомъ тангенціально вытянутыхъ, темнобурыхъ клѣтокъ, лишь кое гдѣ обнаруживающихъ присутствіе полости (В. А. Тихомировъ).

Клѣтки эндосперма заключаютъ въ себѣ каждая по 10—20 зернышекъ алейрона, содержащихъ частью глобоиды, частью друзы щавелевоизвестковой соли. Они имѣютъ въ величину 1,5—9,0 μ (Lüdtke) до 16,0 μ (Tschirch).

Рис. 241. Поперечный разрѣзъ нѣмецкаго укропа. (По Berg'y.)

Рис. 242. Поперечный разрѣзъ римскаго укропа.

Рис. 243. Поперечный разрѣзъ пуглійскаго укропа.

Торговые сорта. Смотря по происхожденію, укропъ является въ различной формѣ и различной величины. Для оптовой торговли имѣютъ значеніе слѣдующіе сорта:

1) Нѣмецкій укропъ имѣетъ длиною 5—8 mm., шириною 3 mm., онъ довольно цилиндрическій, немного согнутый, къ обоимъ концамъ немного съуженный, увѣнчанный надпестичнымъ дискомъ и короткими столбиками. Цвѣтъ зеленовато-сѣрый или сѣровато-бурый, первичныя ребрышка сильно выступаютъ и отличаются болѣе свѣтлымъ цвѣтомъ, въ ложбинкахъ просвѣчиваютъ масляные каналы. При высушиваніи плодъ легко распадается на двѣ половинки. (Рис. 241 и 244 a).

2) Римскій, кретскій, флорентинскій, сладкій укропъ. Изъ южной Франціи (Nîmes). Отличается своею величиною, достигающею 12 mm., болѣе свѣтлымъ цвѣтомъ и особенно сильно выступающими первичными ребрышками. Онъ получается съ культивированныхъ растеній отъ разновидности, различаемой какъ Foeniculum dulce D. C., которая, однако, черезъ 4—5 лѣтъ даетъ плоды, одинаковые съ собираемымъ во Франціи съ дикорастущихъ растеній горькимъ укропомъ; послѣдній значительно меньше и характеризованъ менѣе выступающими ребрышками. (Рис. 242 и 244 b).

3) Пуглійскій укропъ изъ Апуліи съ мало выдающимися ребрышками и тонкимъ вкусомъ, похожимъ на нѣмецкій, но немного

болѣе темнаго цвѣта. Guibourt (Histoire des Drogues) приводитъ итальянскій укропъ съ запахомъ, напоминающимъ каяпутовое масло и съ острымъ ароматическимъ вкусомъ (рис. 243).

4) Македонскій укропъ, бураго цвѣта, одинаковой величины съ нѣмецкимъ, съ сильно выдающимися ребрышками (рис. 244 c).

5) Галиційскій укропъ, сѣровато-зеленаго цвѣта, длиною до 5 mm., также съ сильно выдающимися ребрышками.

6) Индійскій укропъ, похожій на римскій, но немного меньше; получается также съ разновидности, опредѣляемой нѣкоторыми какъ самостоятельный видъ (Foeniculum Panmorium D. C.). Плоды короче и шире, чѣмъ у нѣмецкаго укропа. Мѣсто вывоза Бомбей.

a b c

Рис. 244. (a) Нѣмецкій укропъ увел. въ 3 раза; (b) римскій и (c) македонскій укропъ, увел. въ $1^1/_2$ раза.

7) Въ Сициліи употребляются подъ названіемъ „ослинаго укропа“ плоды Foeniculum piperitum D. C., отличающіеся рѣзкимъ вкусомъ.

Самые бо́льшіе масляные каналы оказываются у нѣмецкаго и македонскаго, самые меньшіе у пуглійскиго и римскаго укропа.

Составныя части. Эѳирное масло, по Schimmel и C^0 въ саксонскомъ укропѣ 5—5,6%, въ галиційскомъ 6,0%, въ остъ-индійскомъ 2,2%; затѣмъ 10—12% жирнаго масла и сахара и 7,25% золы.

Примѣси и подмѣси. Укропъ не рѣдко содержитъ постороннія сѣмена, песокъ, части соцвѣтія, стебли и т. д., разумѣется, что подобный сортъ долженъ быть исключенъ изъ фармацевтическаго употребленія. Плоды, лишенные эѳирнаго масла, замѣчаются отсутствіемъ вкуса, сверхъ того узнаютъ присутствіе подобной примѣси опредѣленіемъ экстракта; хорошій укропъ даетъ 15% сухаго воднаго экстракта.

Примѣненіе. Укропъ употребляется какъ слабое вѣтрогонное средство въ водномъ настоѣ.

---

294. Fructus Juniperi.

Baccae s. Galbuli Juniperi. Можжевеловыя ягоды. Wachholderbeeren. Kaddigbeeren. Baies de geniĕvre. Juniper-berries.

Исторія. Въ древнія времена пользовались преимущественно болѣе крупными плодами Juniperus macrocarpa Sibthorp, плоды же нашего можжевельника служатъ для медицинскихъ цѣлей только со среднихъ вѣковъ. Плоды, дерево и масло играютъ значительную роль въ народной медицинѣ.

Происхожденіе. Juniperus communis L., сем. Coniferae—Cupressineae. Можжевельникъ двудомный, достигающій иногда величину небольшаго деревца, но чаще являющійся въ видѣ кустарника, съ тонкими стоячими вѣтвями, покрытыми игольчатыми листьями, выходящими по три изъ одного общаго влагалища. Мужскіе цвѣтки, соединенные въ мелкія сережки, состоятъ изъ листообразныхъ тычинокъ, снабженныхъ на нижней сторонѣ 3—6 округлыми пыльниками. Развивающіеся

на другихъ растеніяхъ женскіе цвѣтки состоятъ изъ трехъ плодолистиковъ, попеременно съ тремя сѣмянопочками, занимающими центръ цвѣтка. Эти плодолистики дѣлаются при созрѣваніи мясистыми, срастаются краями между собою и образуютъ созрѣвающую только во 2 году шишку-ягоду (Galbulum), прямостоячую, на очень короткой ножкѣ, въ первомъ году яйцевидную и зеленаго цвѣта. Можжевельникъ встрѣчается по всей Европѣ до крайняго сѣвера и въ средней и сѣверной Азіи въ хвойныхъ лѣсахъ.

Описаніе. Фармакопея требуетъ употребленіе зрѣлыхъ, сушеныхъ плодовъ описаннаго выше растенія. — Плодъ — шишка-ягода шарообразная, черно-бурая, блестящая, покрытая синеватымъ, восковымъ налетомъ, до 9 mm. въ поперечникѣ. У основанія мясистаго плода замѣтны 6 очень маленькихъ, бурыхъ, треугольныхъ чешуекъ, у верхняго полюса съ 3-мя швами, соединяющимися въ центрѣ, и съ 3-мя бугорками. Подъ тонкою кожицею находится мясистая, рыхлая, зеленовато-бурая мякоть, заключающая въ себѣ 3 твердыхъ, трехгранныхъ, желто-бурыхъ сѣмени, внизу сросшихся съ надплодникомъ. Длина сѣ-

Рис. 245. Поперечный разрѣзъ Fruct. Juniperi. (По Moeller'y.)

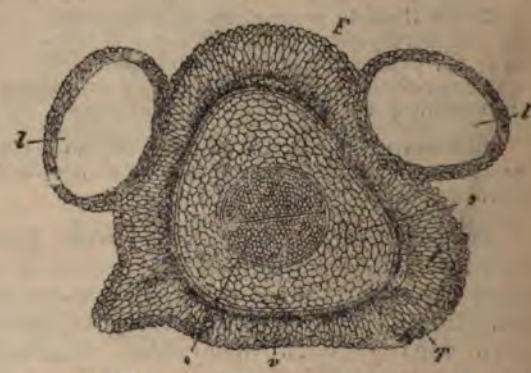


Рис. 246. Поперечный разрѣзъ сѣмени изъ Fruct. Juniperi, увел. въ 40 разъ. (1) клѣтки-вмѣстилища эѳирнаго масла; (4) зародышъ; (2) эндоспермъ; (T) сѣмянная оболочка. (По Berg'y.)

мени около 5 mm. Они снабжены погруженными въ сѣмянную оболочку, но выступающими изъ послѣдней въ видѣ пузырьковъ шизогенными каналами — вмѣстилищами эѳирнаго масла, достигающими длиною иногда до 2 mm., въ числѣ 1—2 на брюшной и 2—8 на спинной сторонѣ. Вмѣстилища эти наполнены въ продажномъ товарѣ свѣтлымъ, вязкимъ бальзамомъ, въ старыхъ плодахъ твердою смолою. (Рис. 245 и 246).

Запахъ можжевеловыхъ ягодъ ароматный; вкусъ сладковато-пряный.

Ткань плодовой чешуйки состоитъ изъ сильно утолщенной къ периферіи надкожицы и тонкостѣнной губчатой паренхимы съ тонкими сосудистыми пучками и описанными уже шизогенными каналами эѳирнаго масла, прилегающими одною своею стѣнкою къ оболочкѣ сѣмени. Оболочка сѣмени состоитъ изъ очень толстостѣнной склеренхимы и изъ слоя сильно спавшихся клѣтокъ. Эндоспермъ и зародышъ содержатъ зерна алейрона, величиною до 2—8 μ, одинъ кристаллоидъ и 1—2 глоконда; затѣмъ еще жирное масло.

Составныя части. Можжевеловыя ягоды содержатъ по Schimmel и С°. 0,5—0,7% (нѣмецкія), 1,1—1,2% (итальянскія) 1,0—1,1% (венгерскія) эѳирнаго масла. По H. Unger'y лучшія нѣмецкія ягоды содержатъ въ началѣ октября 0,543% (уд. в. 0,873 при 13°), въ концѣ октября 0,47% (уд. в. 0,862 при 15°), въ ноябрѣ 0,489% (уд. в. 0,858 при 17°); затѣмъ 13—42% виноградная сахара, 5% альбу-

минатовъ, 3—4% золы, незначительныя количества муравьиной кислоты (1,8%), уксусной кислоты, яблочной кислоты, смолы, 10% влаги. Юниперинъ Steev'a считается Tschirch'омъ за нечистый хлорофилланъ, смѣшанный съ хризофанополобнымъ веществомъ.

Продажный товаръ, сохраненіе и т. д. Свѣжія ягоды собираются осенью и высушиваются на воздухѣ. Они должны имѣть черно-бурый цвѣтъ, должны быть блестящи или покрыты синеватымъ налетомъ, со сладкимъ, и при томъ немного горьковатымъ вкусомъ. Зеленыя, бурыя, красныя или морщиноватыя ягоды не годятся.

Примѣненіе. Можжевеловыя ягоды употребляются въ видѣ водного отвара какъ моче- и потогонное средство, затѣмъ въ ветеринарной практикѣ, для куренія и иногда какъ пряность.

---

295. Fructus Lauri.

Baccae Lauri. Лавровые плоды или лавровыя ягоды. Lorbeeren. Baies de Laurier. Laurel-berries. Bay-Berries.

Исторія. О примѣненіи лавровыхъ ягодъ и, особенно, приготовленнаго изъ нихъ жирнаго масла пишутъ уже Діоскоридъ и Плиній.

Происхожденіе. Laurus nobilis L. сем. Lauraceae, группа Litsaeaceae, представляетъ собою кустарникъ, 5 метровъ вышиною, или дерево до 8 метровъ, съ вертикально расположенными вѣтвями и вѣчнозелеными, кожистыми, продолговато-ланцетовидными листьями, заостренными у основанія и верхушки, со слабо согнутыми, волнообразными краями; листья совершенно голы и покрыты просвѣчивающими масляными железками. Соцвѣтіе представляетъ полузонтикъ изъ 3—6 цвѣтковъ, мужскихъ и женскихъ отдѣльно. Околоцвѣтникъ желтоватый или бѣлый, 4 лопастный. Родина—Малая Азія; культивируется во всѣхъ странахъ Средиземнаго моря до южной Швейцаріи.

Описаніе. Употребляются зрѣлые, сушеные плоды лавроваго дерева, представляющіеся по фармакопеѣ въ слѣдующемъ видѣ: плодъ-костянка шарообразная или продолговато-круглая, одногнѣздная, односѣмянная, черно-бурая, длиною до 14 mm., при поперечникѣ до 11 mm., вѣсомъ около 0,75 g. Поверхность блестящая, морщинистая; надплодникъ толщиною около 0,5 mm., снаружи буро-черный, внутри бурый, хрупкій, сросшійся съ тонкою, гладкою, блестящею сѣмянною оболочкою. Сѣмя состоитъ изъ 2 большихъ, толстыхъ, плоско-выпуклыхъ, свѣтло-бурыхъ сѣмянодолей. Запахъ плодовъ ароматный, характерный; вкусъ горьковатопряный и жирный. (Рис. 247).

Рис. 247. Сухіе лавровые плоды естественной величины; (a и b) въ продольномъ разрѣзѣ; (c) въ горизонтальномъ разрѣзѣ.

Оболочка плода состоитъ изъ надкожицы, за которою слѣдуетъ: 1) наружный, мясистый, образованный изъ паренхимы слой (межплодникъ), пронизанный масляными клѣтками, наполненными зеленовато-желтымъ содержимымъ и за этимъ 2) внутренній деревянистый слой (внутреплодникъ), состоящій изъ радіально-вытянутыхъ каменистыхъ клѣтокъ, сросшихся повсемѣстно съ нѣжною, тонкою оболочкою сѣмени. Зародышъ, состоящій изъ 2 тол-

стыхъ сѣмянодолей и снабженный маленькимъ, обращеннымъ вверхъ, корешкомъ, совершенно свободенъ, т. е. не приростаетъ къ оболочкѣ. Ткань сѣмянодолей слагается изъ тонкостѣнныхъ клѣтокъ, содержащихъ отчасти крахмальныя зерна, жирное масло и въ срединѣ комокъ, принимающій съ іодомъ желтое окрашиваніе (по Vogl'ю зерно алейрона). Другія клѣтки содержатъ только масло и немного дубильнаго вещества.

Составныя части. Лавровыя ягоды содержатъ 1% эѳирнаго масла, представляющаго смѣсь кипящей при 171° камфоры и эйгенола $C_{10}H_{12}O_2$, оно безцвѣтное или слабо желтоватое, съ-запахомъ лавровыхъ ягодъ и сильно горькимъ вкусомъ; уд. вѣсъ 0,88; при 0° оно застываетъ въ твердую массу. Затѣмъ плоды содержатъ какъ важную составную часть 30% жира (см. Ol. Lauri).

Сохраненіе. Цѣльные плоды или крупный порошокъ сохраняются въ хорошо закупоренныхъ сосудахъ, защищенныхъ отъ солнечнаго свѣта.

Примѣненіе. Употребляются только какъ народное средство, особенно противъ чесотки и въ ветеринарной медицинѣ.

---

296. Fructus Papaveris immaturi.

Capita s. Capsulae Papaveris. Codia. Незрѣлыя маковыя головки. Unreife Mohnköpfe. Capsules ou têtes de pavots. Poppy-capsules. Poppy-heads.

Исторія. Древніе греки имѣли слово μηκων = макъ, происходящее изъ санскритскаго, что доказываетъ, какъ давно уже люди обращали вниманіе на это растеніе. Карлъ Великій предписывалъ воздѣлываніе мака на своихъ фермахъ, Святая Гильдегарда (въ 12 столѣтіи) была знакома съ его снотворными свойствами. Mesue (11 столѣтіе) сообщаетъ рецепты для приготовленія изъ маковыхъ головокъ различныхъ соковъ.

Происхожденіе. Papaver somniferum L., сем. Papaveraceae, отдѣлъ Eupapavereae, представляетъ собою однолѣтнее, голое, синевато-зеленое растеніе, вышиною до 1,5 m., съ продолговатыми, лопастно- и пилообразно-зубчатыми листьями, изъ которыхъ нижніе черешчаты, съужены у основанія, верхніе — сидячіе, сердцевидно-стеблеобъемлющіе. Цвѣтоножки обыкновенно покрыты горизонтально-отстоящими жесткими волосками. Большіе цвѣтки снабжены фіолетовымъ, бѣлымъ, темно-пурпуровымъ или черно-фіолетовымъ, въ нижней части болѣе темнымъ околоцвѣтникомъ. Многочисленныя тычинки въ верхней части ихъ нитей расширены. Завязь круглая или яйцевидная, голая, съ 7—12-лучистымъ рыльцемъ. Полагаютъ, что снотворный макъ происходитъ отъ растущаго на Гіерскихъ островахъ, въ Корсикѣ и Кипрѣ, вида Papaver setigerum L. Снотворный макъ культивировался первоначально на Востокѣ, а теперь разводится во всѣхъ странахъ свѣта въ многочисленныхъ видахъ и разновидностяхъ, съ цѣлью добыванія опія (см. Opium).

Рис. 248. Плодъ Papaver somniferum L. съ рыльцемъ сверху.

Рис. 249. Плодъ Papaver somniferum L. въ поперечномъ разрѣзѣ.

Описаніе по фармакопеѣ. Употребляются не вполнѣ зрѣлые, сушеные плоды огороднаго мака, безъ сѣмянъ.

Коробочки мака почти шарообразны или яйцевидны, сѣро-зеленоваты, отъ 3—3,5 cm. въ поперечникѣ, вѣсомъ около 3,5 g., сверху увѣнчаны плоскимъ, 10—15-лучистымъ рыльцемъ, съ выдающимися ребрами; подъ нижнею поверхностью рыльца, у верхушки головки, находятся отверстія, служащія для освобожденія созрѣвшихъ сѣмянъ; каждое отверстіе помѣщается подъ и между 2-мя сосѣдними ребрами рыльца. У нижняго полюса головка быстро съуживается, переходя въ короткую ножку. Коробочка внутри одногнѣздная, но отъ стѣнныхъ сѣмяносцевъ она до половины раздѣляется на 10—15 ложныхъ гнѣздъ. (Рис. 248 и 249). — Вкусъ маковыхъ коробочекъ горькій. (См. также Opium).

При употребленіи изрѣзанныхъ коробочекъ (напр. для приготовленія Sir. Papaveris) фармакопея предписываетъ удаленіе сѣмянъ.

Составныя части. Коробочки содержатъ алкалоиды опія въ очень незначительномъ количествѣ, не болѣе 0,12%; между ними морфина 0,03%, наркотина 0,04%. Зола составляетъ 14,28%.

Сборъ и сохраненіе. Маковыя головки собираются въ іюлѣ мѣсяцѣ, когда они еще содержатъ млечный сокъ, ихъ высушиваютъ, разрѣзываютъ и сѣмена удаляютъ отсѣиваніемъ. 100 ч. свѣжихъ даютъ 14 ч. сухихъ.

Примѣненіе. Для приготовленія Sir. Papaveris. Маковыя головки въ нѣкоторыхъ мѣстностяхъ много требуются въ ручной продажѣ, чтобы поить ихъ водянымъ настоемъ безпокойныхъ дѣтей. Хотя отпускъ въ ручной продажѣ маковыхъ головокъ фармакопеею не запрещается, но для аптекаря является долгомъ, обратить вниманіе покупателя на опасность примѣненія головокъ, именно въ указанномъ отношеніи. Извѣстно нѣсколько случаевъ отравленія со смертельнымъ исходомъ.

---

297. Fructus Vanillae.

Capsulae Vanillae. Vanilla. Ваниль. Vanille. Vanilj. Baynilla. Banilla. Vaniglia.

Исторія. Ваниль (уменьшительное испанскаго vaina = коробка) служила мексиканцамъ какъ пряность уже до появленія у нихъ испанцевъ, но въ Европѣ имѣются свѣдѣнія о ней лишь съ 16 столѣтія. Во Францію она была введена къ концу 17 столѣтія. Въ 1721 г. ее помѣстили въ лондонскую фармакопею. Со средины текущаго столѣтія ваниль культивируется на островѣ Явѣ.

Происхожденіе и культура. Vanilla planifolia Andrews (V. sativa и V. silvestris Schiede, V. viridiflora Bl., Myobroma fragrans Salisb.) сем. Orchidaceae, группа Arethuseae, отдѣлъ Vanilleae, съ вьющимся до самихъ верхушекъ деревьевъ стеблемъ, толщиною до 12 mm., мясистымъ и голымъ, и бѣловатыми воздушными корнями, достигающими до 60 cm. длиною и внѣдряющимся въ кору дерева, служащаго растенію опорою. Листья попеременные, продолговато-овальные или продолговато-ланцетовидные, длиною до 10 cm., заостренные, коротко-черешчатые, мясистые, пронизаны продольными нервами. Нижняя цилиндрическая завязь (около 5 cm. длиною) является, какъ-бы ножкою цвѣтка. Чашелистики желтовато-зеленые, длиною до 7 cm., продолговато-ланцетовидные, округлые, къ основанію постепенно съуженные. Губа (labellum) немного короче остальныхъ чашелистиковъ, въ видѣ косвенно срѣзаннаго наперстка съ бахромчатыми, отогнутыми наружу краями. Столбикъ немного короче губы, полукруглый, на передней, плоской сторонѣ покрытый мелкими волосками (рис. 250). Плодъ созрѣваетъ только черезъ 13 мѣсяцевъ. Растетъ

въ сырыхъ лѣсахъ восточно-мексиканскаго побережья между 19 и 20°, поднимаясь до 1000 m. въ вышину при средней температурѣ 25 — 27°. Культивируется также въ Мексикѣ (Vera Cruz около Jicaltepec, Migantla, Papantla, и др.) въ Юкатанѣ, Бразиліи, на островахъ Реуніонъ (съ 1839 года), Маврикій, Ямайка, Ява, Таити, Ассамъ и на островахъ Сейшельскихъ. Уходъ за растеніемъ не представляетъ никакихъ затрудненій, черенки прикрѣпляются къ деревьямъ такъ, чтобы они могли касаться и земли, причемъ они вскорѣ пускаютъ корни. Опорою для растенія служатъ обыкновенно деревья Какао (Theobroma Cacao L.) и Jatropha Curcas; въ нѣкоторыхъ мѣстностяхъ пользуются для этой же цѣли обыкновенными деревянными шестами. Пользуясь растеніемъ Jatropha Curcas, плантаторы ожидаютъ много выгодъ для ванили отъ млечнаго сока растенія, но съ другой стороны было заявлено, будто замѣченныя иногда ядовитыя свойства ванили зависятъ именно отъ этого послѣдняго. Ваниль принадлежитъ къ тѣмъ растеніямъ, которыя для оплодотворенія нуждаются въ содѣйствіи насѣкомыхъ; на плантаціяхъ (Bainillales) цвѣтневая пыльца переносится рабочими; при этомъ обыкновенно удаляютъ бо́льшую часть цвѣтковъ, чтобы отъ оставшихся получить болѣе крупные плоды. Растенія даютъ, начиная съ 3, въ продолженіе 30—40 лѣтъ по 50 плодовъ ежегодно. Послѣдніе собираются, когда первоначально зеленый цвѣтъ начинаетъ переходить въ бурый.

Рис. 250. Vanilla planifolia Andrews (около $^1/_2$ ест. величины). Внизу съ правой стороны губочка (Labellum); на верху съ лѣвой стороны столбикъ (Gynostemium). (По Berg и Schmidt'y.)

Плоды обработываются дальше такимъ образомъ, что въ Мексикѣ ихъ подвергаютъ дѣйствію солнца или небольшаго огня попеременно развертывая и завертывая въ шерстяные платки, причемъ плоды созрѣваютъ окончательно и тогда только пріобрѣтаютъ ароматъ и извѣстный темнобурый цвѣтъ. На островѣ Реуніонъ плоды опускаются въ воду, просушиваются и затѣмъ только подвергаются дѣйствію тепла. Готовый товаръ сортируется по длинѣ отдѣльныхъ плодовъ, завязывается въ Мексикѣ по 50 штукъ въ пучки (Mázos); по 20 такихъ пучковъ соединяются вмѣстѣ (Millares) и укладываются въ жестяные ящики.

Описаніе по Фармакопеѣ. Употребляются вполнѣ зрѣлые, не вскрытые плоды.

Коробочка одногнѣздная, многосѣмянная, съ боковъ сжатая, гибкая, съ продольными бороздками, длиною до 25 cm., при поперечникѣ до 8 mm.; у основанія коробочка съужена и загнута крючкомъ; верхній конецъ также нѣсколько съуженный. Вся чернобурая и блестящая коробочка покрыта бѣлыми игольчатыми кристаллами. Многочисленныя, мелкія, черныя, обратно-яйцевидныя, блестящія сѣмена, величиною до

0,2 mm., покрыты слоемъ вязкаго, желтаго бальзама и слипшіяся между собою. Запахъ ванили весьма пріятный, своеобразный; вкусъ ароматный, пріятный.

При намачиваніи въ водѣ плодъ разбухаетъ почти вдвое. На поперечномъ разрѣзѣ плодъ является ложно-многогнѣзднымъ. Изъ каждой изъ трехъ боковыхъ стѣнокъ выдаются въ полость коробочки по одному стѣнному послѣду (Placenta parietalis), которые дѣлятся каждый на два загнутыхъ назадъ развѣтвленія. Полость выполнена желтоватымъ бальзамомъ, на сколько она не занята описанными выше сѣменами. На разбухшихъ въ водѣ поперечныхъ разрѣзахъ видно 1) округлено-трехгранная форма плода, 2) двѣ темныя линіи, дѣлящія весь плодъ на неравныя половины, это будущія створки, по которымъ плодъ растрескивается при созрѣваніи и 3) во внутренней половинѣ плодовой стѣнки около 20—30 сосудистыхъ пучковъ, образующихъ неправильный поясъ. (Рис. 251).

Рис. 251. Поперечный разрѣзъ ванили. увел. въ 3 раза. (o) Сѣмяносцы; (st) швы коробочки; (d) бальзамные ходы. (По Berg'y.)

Рис. 252. Надкожица (ep) и находящаяся подъ нею паренхима (p) ванили; (v) кристаллы ваниллина; (n) бурое вещество. Увел. въ 100 разъ. (По Moeller'y.)

Подъ микроскопомъ ткань околоплодника (рис. 252 и 253), сейчасъ за надкожицею, имѣетъ характеръ слабо выраженной колленхимы, а затѣмъ элементы паренхимы получаютъ видъ многоугольныхъ клѣтокъ съ пористо-утолщенными стѣнками. Чѣмъ дальше отъ периферіи, тѣмъ мельче дѣлаются клѣтки и вытягиваются въ тангентіальномъ направленіи. Многія клѣтки содержатъ пучки необыкновенно большихъ игольчатыхъ кристалловъ щавелевокислой извести. Крайніе слои паренхимы отличаются мѣстами красновато-бурыми, утолщенными стѣнками; утолщенія являются спиральными у мексиканской, бразильской, панамской, гондурасской и гватемальской ванили, у бурбонской ванили—сѣтчатыми. Надкожица состоитъ изъ толстостѣнныхъ, расположенныхъ преимущественно продольными рядами, мелко-порозныхъ клѣтокъ, съ мелкими, округло-эллиптическими устьицами. Кутикула рѣзко отдѣлена въ видѣ тонкой, прозрачной перепонки. Клѣтки надкожицы содержатъ въ мелкозернистой протоплазмѣ бурое ядро и часто коротко-кристаллическій кристаллъ ваниллина. Ксилема сосудистыхъ пучковъ имѣетъ спиральные и сѣтчатые сосуды. Послѣды покрыты мелкоклѣточною оболочкою, находящаяся между ними часть плодовой стѣнки густо покрыта одноклѣточными, мѣшетчатыми волосками, носителями выше упомяну-

таго желтаго бальзама. — Яицевидныя, блестяще-черныя сѣмена снабжены толстою оболочкою. Собранныя въ одну массу, Hanausek ихъ удачно сравнивалъ съ горохомъ. Клѣтки надкожицы сѣмянной оболочки сильно утолщены. Эндосперма нѣтъ, въ виду чего зародышъ относительно сильно развитъ, но не дифференцированъ отъ оболочки. (Рис. 254).

Если требуется опредѣлить, парфюмированъ ли шоколадъ и т. д. настоящею ванилью (а не ваниллиномъ, перуанскимъ бальзамомъ и др.), то при микроскопическомъ изслѣдованіи обращаютъ вниманіе прежде всего на сѣмена, присутствующія въ цѣльномъ видѣ или болѣе крупныхъ обломкахъ. Затѣмъ ищутъ кристаллы щавелевокислой извести, сосудистые пучки со спиральными и сѣтчатыми сосудами и необыкновенно мелкія устьица надкожицы плода.

Торговые сорта. Для торговли имѣютъ въ данное время значеніе преимущественно мексиканская и бурбонская ваниль, послѣдняя немного шире первой и при болѣе низкихъ сортахъ на концахъ высохшая. Между тѣмъ какъ мексиканскій товаръ консумируемся въ Англіи и Франціи, бурбонскій сортъ идетъ въ Германію. Производство на островѣ Бурбонѣ составляло въ 1888/89 г. 50,000 kg. противъ 89,000 kg. въ 1887/88 г. Менѣе значеніе имѣетъ сортъ, полученный съ острова Маврикія. Въ послѣднее время получилась ваниль въ Гамбургѣ съ острова Таити и въ Голландіи съ Явы. Хорошая ваниль должна быть мясистою, покрытою кристалликами ваниллина, обладать сильнымъ ароматомъ и не растрескивающеюся (Vanilla du Leg или Lec). Всѣми, приведенными здѣсь свойстами обладаютъ одни культивированные плоды; особенно хорошій сортъ, но не поступающій въ торговлю, называется въ Мексикѣ La Corriente. Полученные съ дикорастущихъ растеній плоды (Vanilla cimarrona) не очень цѣнятся, такъ какъ они сухи и деревянисты.

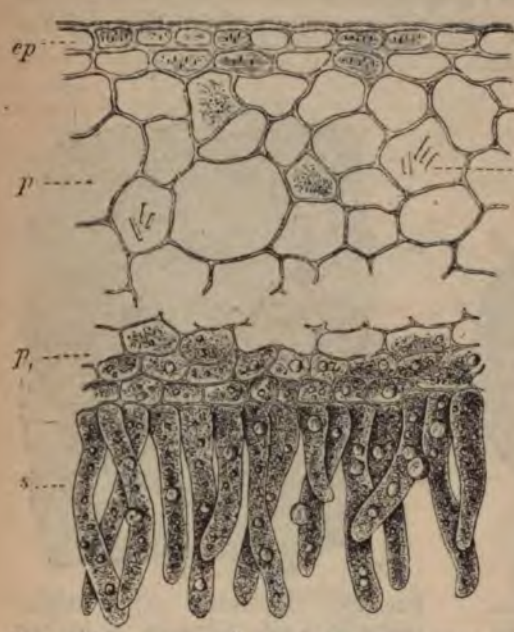


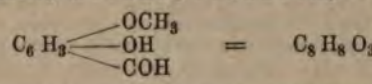
Рис. 253. Поперечный разрѣзъ ванили, увел. въ 160 разъ. (ep) Надкожица съ тонкою кутикулою; (p) наружные паренхимные слои съ обломками игольчатыхъ кристалловъ щавелевокислой извести; (p_1) внутренніе паренхимные слои съ бальзамными ходами (s). Средняя часть съ сосудистыми пучками въ рисункѣ выпущена. (По Moeller'y.)

Изъ другихъ сортовъ, но отличающихся низкимъ качествомъ и имѣющихъ значеніе только для парфюмерныхъ цѣлей, можно привести: бразильскую ваниль, встрѣчающуюся теперь въ торговлѣ въ крупныхъ, красивыхъ палочкахъ, но содержащую мало ваниллина. Ваниль изъ Гуйаны, пальмовая ваниль (отъ V. guianensis Splitgerber и V. palmarum Lindl. въ провинціи Баіа). Плоды послѣдняго вида имѣютъ длиною 5 cm., шириною около 1,5 cm., плоды перваго вида одинаковой длины съ плодами настоящей ванили, но 3 — 4 раза шире послѣднихъ. Ванильонъ или ваниль изъ La Guayra, т. е. плоды растущей въ Гуйанѣ, Колумбіи и Мексикѣ Vanilla Pompona Schiede, имѣютъ въ длину 15 cm., въ ши-

рину до 2,5 cm., съ менѣе пріятнымъ запахомъ, чѣмъ настоящая ваниль, напоминающимъ болѣе бобы тонка и бензойную смолу, съ 0,4 — 0,7% ваниллина.

Составныя части. Ваниль содержитъ 4 — 5% золы, 28,39% воды, 3,70% азотистаго вещества, 18,89% жира, 8,09% сахара, 36,24% другихъ безазотистыхъ веществъ, 17,43% клѣтчатки.

Своимъ пріятнымъ запахомъ ваниль обязана окружающей сѣмена мякоти и ваниллину, выдѣляющемуся въ видѣ мелкихъ, бѣлыхъ кристалликовъ на поверхности и въ клѣткахъ плода. Эти кристаллики считали раньше то за бензойную, то за коричную кислоту. Ваниллинъ, метилпротокатеху—алдегидъ:



образуетъ длинные, твердые, четырехгранные, безцвѣтные столбики, съ сильнымъ запахомъ и вкусомъ ванили. Точка плавленія = 80—82°, растворяется въ 90—100 ч. воды при 14° и въ 20 ч. при 75 — 80°, легко растворяется въ спиртѣ, эѳирѣ, сѣроуглеродѣ и хлороформѣ, также легко въ кипящемъ лигроинѣ, но не растворяется въ холодномъ. Водный растворъ имѣетъ слабо-кислую реакцію и даетъ съ хлорнымъ желѣзомъ темно-фіолетовое окрашиваніе, со свинцовымъ уксусомъ желтовато-бѣлый осадокъ.

Для количественнаго опредѣленія ваниллина въ ванили поступаютъ по Tiemann и Haarmann'у слѣдующимъ образомъ: въ стклянкѣ съ притертою пробкою настаиваютъ 30 — 50 g. легко растертой ванили съ 1 — 1,5 литрами эѳира, затѣмъ остатокъ извлекаютъ еще разъ съ 800 — 1000 ccm. эѳира, эѳиръ процѣживаютъ черезъ фильтръ, остатокъ извлекаютъ въ третій разъ 500 — 600 ccm. эѳира и наконецъ промываютъ еще ваниль на фильтрѣ эѳиромъ. Со смѣшанныхъ вытяжекъ отгоняютъ эѳиръ, пока не получится въ остаткѣ 150 — 200 ccm., послѣдній взбалтываютъ 10 — 20 минутъ съ 200 ccm. смѣси изъ равныхъ частей воды и насыщеннаго раствора двусѣрнистонатріевой соли, сливаютъ и взбалтываютъ еще разъ съ 100 ccm. той же смѣси. Обѣ жидкости взбалтываются теперь съ 180 — 200 ccm. эѳира, чтобы удалить изъ ваниллина постороннія вещества и прибавляютъ осторожно разведенную сѣрную кислоту (9 объемовъ воды, 3 объема крѣпкой сѣрной кислоты). Образовавшуюся сѣрнистую кислоту выгоняютъ водяными парами. Освобожденный ваниллинъ вытряхиваютъ эѳиромъ, отгоняютъ эѳиръ, выпариваютъ остатокъ на часовомъ стеклышкѣ и взвѣшиваютъ. По этому способу было получено изъ мексиканской ванили 1,32—1,69%, изъ бурбонской ванили 0,75—2,9%, изъ яванской ванили 1,56—2,75%. По Denner'у достаточно для опредѣленія ваниллина 3 g ванили, которыя онъ растираетъ съ морскимъ пескомъ.

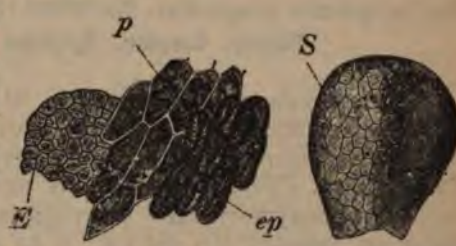


Рис. 254. (S) Сѣмя ванили; (ep) частица надкожицы, (p) паренхимы и (E) зародыша. (По Moeller'у.)

Примѣси и подмѣси. (см. также торговые сорта). Не должно употреблять тощей, ломкой и расщепленной ванили. Въ торговлѣ нерѣдко встрѣчается ваниль, лишенная ваниллина и получившая вновь хорошій внѣшній видъ смазываніемъ перуанскимъ бальзамомъ и обсыпаніемъ бензойной кислотою или сахаромъ. Такіе плоды даютъ на бѣлой бумагѣ жирное пятно. Въ Мексикѣ придаютъ индійцы тощимъ плодамъ хорошій видъ, обтирая ихъ масломъ Acajou.—Хорошая ваниль должна быть мясистою и покрытою кристалликами ваниллина (givre), особенно замѣтными при разложеніи пучка.

Сохраненіе. Ваниль сохраняется въ плотно закупоренныхъ стеклянныхъ или жестяныхъ сосудахъ, чтобы избѣжать съ одной стороны высыханія ея, а съ другой — слишкомъ обильной сырости, влекущей

за собою заплѣсневеніе товара. Наилучшимъ мѣстомъ сохраненія является сухой подвалъ.

Примѣненіе. Ваниль иногда употребляется какъ вѣтрогонное и при истерическихъ страданіяхъ; очень распространено примѣненіе ея въ парфюмеріи и какъ пряность, но здѣсь ей въ послѣднее время является сильный конкурентъ въ лицѣ искусственнаго ваниллина.

Послѣ употребленія ванилеваго мороженаго были замѣчены нѣсколько разъ признаки отравленія, причины котораго и остались не разъясненными: нѣкоторыми они были приписаны маслу Acajou, которымъ, будто, иногда намазываютъ палочки ванили (см. выше); другими тому обстоятельству, что растенію служитъ опорою ядовитое дерево Jatropha Curcas (см. выше) или присутствію очень молодыхъ плодовъ, содержащихъ ядовитый млечный сокъ. Вѣроятно, что такія отравленія, имѣющія холероподобное теченіе и являющіяся обыкновенно только черезъ 10—12 часовъ послѣ употребленія ванилеваго мороженаго, въ большинствѣ случаевъ могли бы быть объяснены употребленіемъ для приготовленія мороженаго грязныхъ металлическихъ сосудовъ.

Vanilla saccharata, порошокъ ванили см. № 789.

---

298. Fungus Chirurgorum.

Boletus igniarius praeparatus. Врачебная губка. Wundschwamm (Feuerschwamm). Zunder. Amadou. Surgeons Agaric. German tinder.

Происхожденіе и описаніе. Polyporus fomentarius Fries (Boletus fomentarius L.), сем. Hymenomycetes, изъ ряда Basidiomycetes настоящихъ грибовъ, встрѣчается во всей сѣверной и средней Европѣ. Грибъ состоитъ изъ одной шляпки, приросшей съ боку къ дереву, преимущественно къ старымъ букамъ (Fagus silvatica L.). Имѣющая въ ширину 10—30 cm. и на мѣстѣ прикрѣпленія къ дереву до 10 cm. въ толщину, почти трехсторонная, подковообразная шляпка съ наружной стороны выпукла, первоначально темно-сѣраго, затѣмъ сѣровато-бѣлаго цвѣта. Поверхность гладкая, съ концентрическими выпуклостями, результатомъ наростанія годичныхъ слоевъ многолѣтней губки; нижняя поверхность плоская.

На поперечномъ разрѣзѣ цѣльной шляпы видна 1) наружняя, верхняя, плотная кора, за которую слѣдуетъ внутренняя темнобурая часть, 2) слой мягкой войлочной ткани, служащей для приготовленія врачебнаго продукта; этотъ слой мягокъ и нѣженъ на ощупь, желто-коричневаго цвѣта. За нимъ слѣдуетъ 3) гименіальный слой, состоящій изъ тѣсно расположенныхъ, вертикальныхъ трубочекъ, въ болѣе молодой части его не трудно найти выдѣляющіе споры базидій. — Срединная, войлочная ткань состоитъ подъ микроскопомъ изъ перепутанныхъ между собою прямыхъ грибныхъ нитей (Hyphae) и даетъ такъ наз. „трутовый слой“, исключительно годный для дальнѣйшей обработки.

Трутовый слой вырѣзывается цѣльными лоскутами, длиною до 6 dm., шириною до 6 dm. и толщиною до 1,5 cm. и обработывается деревянными молотками.

Для приготовленія зажигательнаго трута его пропитываютъ растворомъ селитры и высушиваютъ. Подобный трутъ фармакопеею не допускается къ употребленію и, въ виду этого, предписано изслѣдованіе водной вытяжки посредствомъ выпариванія.

Свойства. Врачебная губка должна быть мягка и какъ бы бархатиста, нѣжна и эластична. При зажиганіи она не должна горѣть пламенемъ и не искриться. При намачиваніи въ водѣ, скоро всасывается двойное по вѣсу количество послѣдней. Если затѣмъ эту воду выжать и выпарить, то не должно получаться значительнаго остатка. Не должно также употреблять гриба, пропитаннаго растворомъ селитры и служащаго какъ трутъ. Если въ крайнемъ случаѣ требуется примѣненіе послѣдняго, то его тщательно промываютъ водою и высушиваютъ.

Губка, получаемая съ Polyporus igniarius Fries; (встрѣчающагося преимущественно на старыхъ ветлахъ), не можетъ быть употребляема въ медицинѣ по своей твердости.

Примѣненіе. Какъ кровоостанавливающее средство, особенно послѣ приложенія піявокъ.

---

*299. Fungus Laricis.

Agaricus albus. Boletus Laricis. Лиственничная губка. Лиственничный грибъ. Агарикъ. Lärchenschwamm. Agaric blanc. Agaric of the larch.

Происхожденіе и описаніе. Polyporus officinalis Fries, сем. Hymenomycetes—Basidiomycetes, живетъ на стволахъ лиственницы (Larix decidua Miller) въ средней и сѣверной Россіи, на швейцарскихъ Альпахъ. Собирается крестьянами Архангельской губерніи, Пинежскаго уѣзда, большими количествами въ поздней осени или зимою, высушивается и доставляется въ Архангельскъ для вывоза.

Наружняя выпуклая сторона гриба, противоположная приросшей къ дереву, имѣетъ бѣловато-желтый цвѣтъ и копытообразную форму, нижняя сторона покрыта тѣсно расположенными другъ къ другу гименіальными трубочками. Грибъ достигаетъ до 20 cm. въ ширину и до 7 килограммовъ вѣсу, въ сухомъ же состояніи — до 2 kg. Строеніе какъ у P. fomentarius Fries (см. № 298).

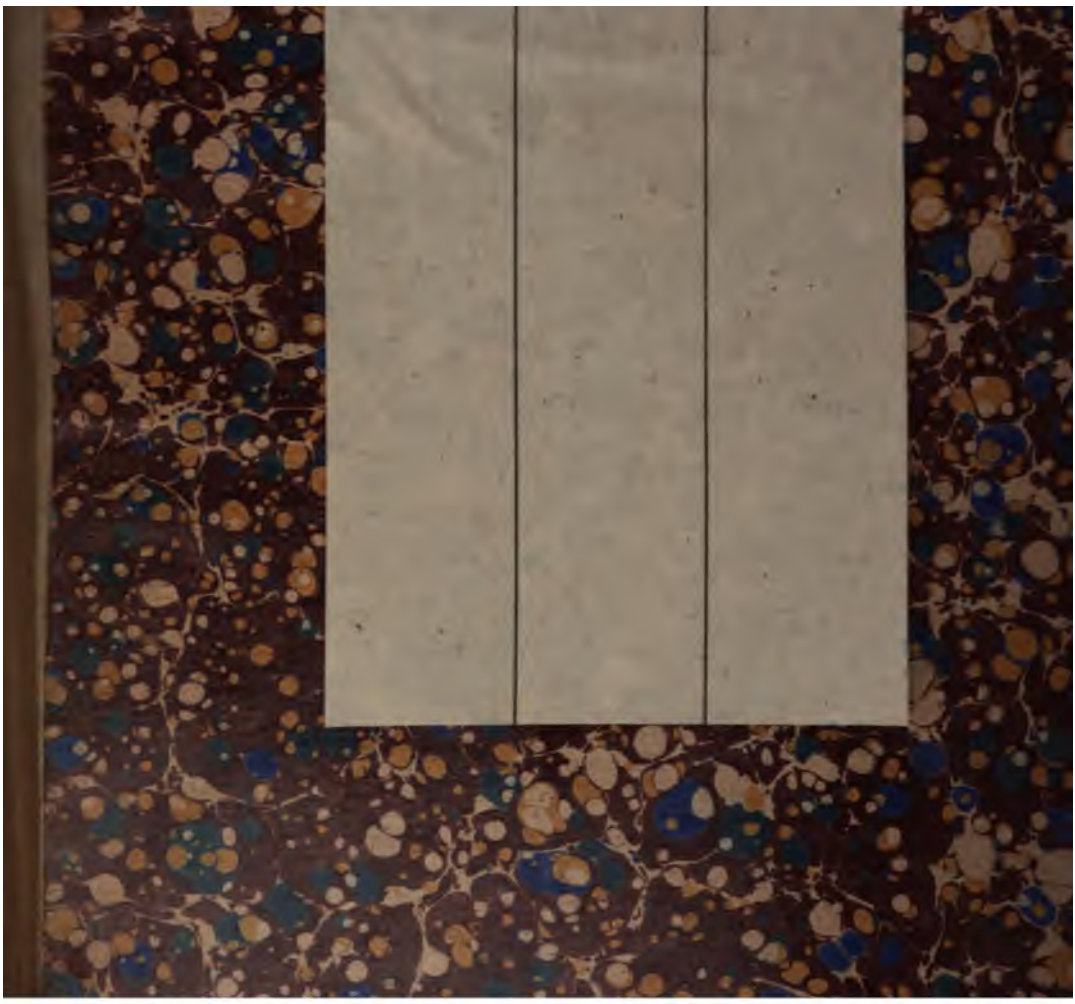
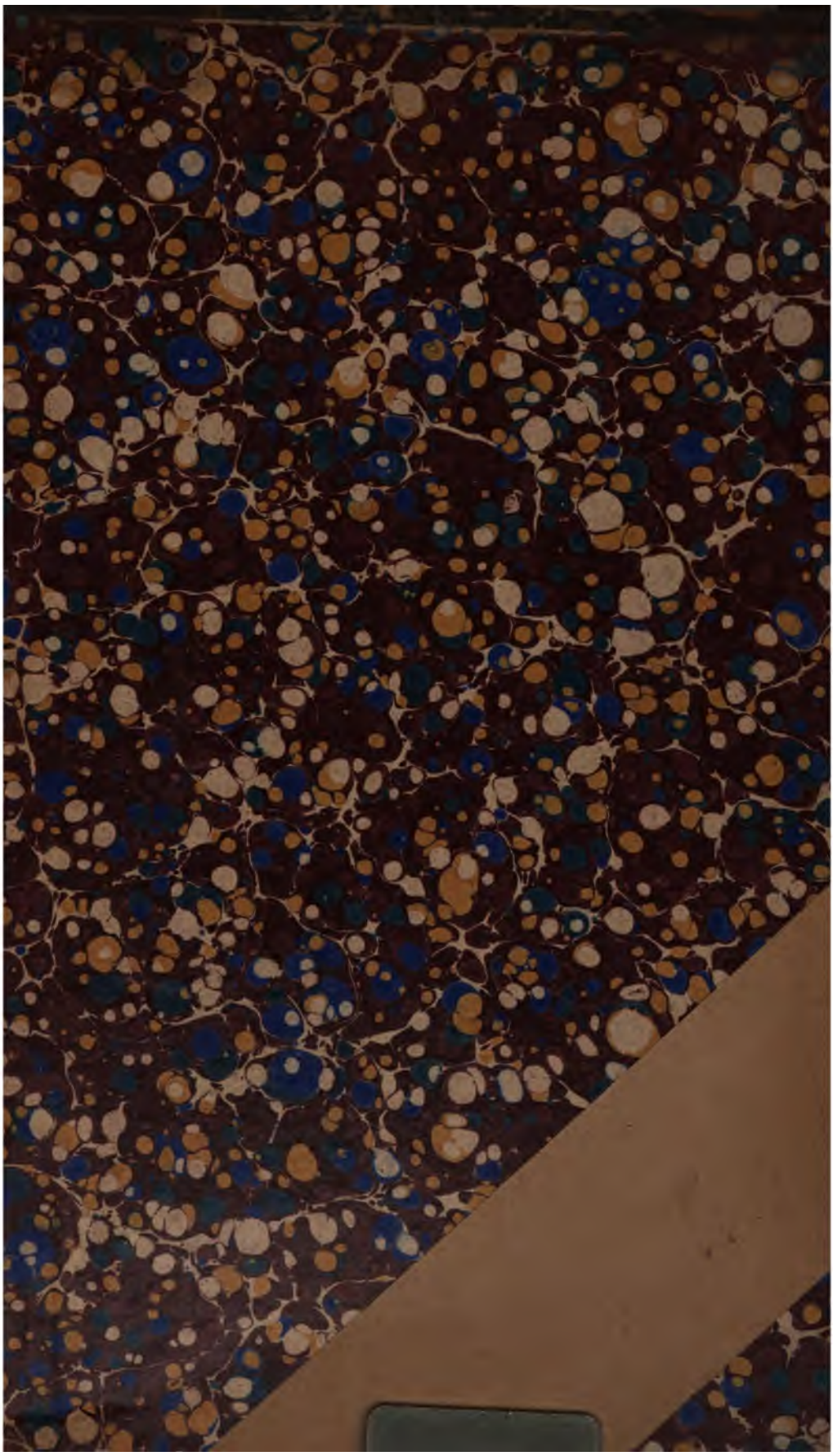
Грибъ очищается отъ деревянистой, бурой, верхней части и высушивается.

Оффицинальный товаръ представляется въ видѣ кусковъ губчатоволокнистаго строенія, легкихъ, рыхлыхъ, хрупкихъ и вмѣстѣ съ тѣмъ трудно растирающихся въ порошокъ, различной величины, желтовато-бѣлаго цвѣта, слабаго запаха, непріятнаго и остро-горькаго вкуса.

Составныя части см. Agaricinum № 49.

Лиственичная губка часто изъѣдена особымъ жучкомъ, Anobium festivum Panz. Подобные куски не допускаются къ употребленію.

Губка очень трудно превращается въ порошокъ. Для приготовленія порошка, Fungus Laricis praeparatus, изрѣзанный грибъ толкутъ съ горячею слизью трагаканта (1:48) и потомъ массу высушиваютъ и превращаютъ въ порошокъ.

Примѣненіе. Лиственничная губка входитъ въ составъ Tinct. Aloes comp. Прежде она употреблялась довольно часто какъ слабительное, но затѣмъ была оставлена. Въ послѣднее время стали рекомендовать вмѣсто ея агарицинъ (см. № 49).

Конецъ I тома.